

**DICHTE-FUNKTIONAL-THEORETISCHE UNTERSUCHUNG
DES LINEAREN UND NICHTLINEAREN ELEKTRONENRESPONSE
AN JELLIUM-METALLOBERFLÄCHEN**

vorgelegt von
Franz Georg Schreier
aus München

Disbui. München

1988

DICHTE-FUNKTIONAL-THEORETISCHE UNTERSUCHUNG
DES LINEAREN UND NICHTLINEAREN ELEKTRONENRESPONSE
AN JELLIUM-METALLOBERFLÄCHEN

Dissertation
der
Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Franz Georg Schreier
aus München

München, den 28. August 1987

1. Gutachter: Prof. Dr. K.L. Kompa

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wolter

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 5. 1988

Zusammenfassung

In dieser Arbeit untersuchen wir den Response der Elektronen an der Oberfläche eines halbbunendlichen Jellium-Metalls auf statische externe elektrische Felder mit Hilfe selbstkonsistenter numerischer Rechnungen.

Die Beschreibung des inhomogenen Elektronengases an der Metalloberfläche erfolgt im Rahmen des Dichte-Funktional-Formalismus von Hohenberg und Kohn. Zentrale Größe dieser Theorie ist die Elektronendichte, die aus einem Variationsprinzip bestimmt werden kann. Die Formulierung von Kohn und Sham führt auf einen Satz von Einteilchen-Schrödingergleichungen mit einem dichte-abhängigen Potential, deren selbstkonsistente Lösung die Dichte-Verteilung und Energie des Grundzustands liefert. Dabei wird der Beitrag von Austausch und Korrelation zum effektiven Potential in einer Lokalen-Dichte-Näherung beschrieben.

Bei der Anwendung der Dichte-Funktional-Theorie auf die Untersuchung der elektronischen Struktur der Metalloberfläche gehen wir aus vom Jellium-Modell, in dem das Ionengitter durch eine konstante Hintergrund-Ladungsdichte ersetzt wird. Elektronendichte und Potentiale werden für Metalloberflächen in Gegenwart statischer externer elektrischer Felder senkrecht zur Oberfläche durch iterative Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen berechnet. Dabei werden Metalle mit einem Wigner-Seitz-Radius $r_s = 2, 3, 4, 5$ betrachtet. Die Feldstärkeabhängigkeit der Elektronendichte und induzierten Dichte bei starken externen Feldern wird diskutiert. Erstmals werden lineare und nichtlineare Anteile des Response durch Entwicklung nach dem externem Feld separiert. Wesentlich dafür ist die im Vergleich zu bisherigen Arbeiten verbesserte Konvergenz, die durch Einführung eines abgeschirmten Potentials und direkte Iteration der Kohn-Sham-Gleichungen erreicht wurde.

Der lineare Anteil der induzierten Dichte wird auch mit zeitunabhängiger Störungsrechnung bestimmt. Dies führt wiederum auf ein Selbstkonsistenzproblem, da das Störpotential neben dem externem auch das induzierte Potential umfassen muß. Die Green's Funktion für Berechnung der gestörten Wellenfunktionen wird dabei aus den beiden Fundamentallösungen der ungestörten Schrödingergleichung konstruiert. Die mit beiden Methoden gewonnenen in-

duzierten Dichten stimmen im Grenzfall kleiner Felder überein, falls auch im Störpotential Austausch und Korrelation berücksichtigt werden. Dagegen zeigt sich, daß eine inkonsistente Behandlung von Austausch und Korrelation auch zu einer Verletzung von Summenregeln führt.

Es werden Rechnungen für einfache Modelle durchgeführt und mit den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnungen verglichen. Insbesondere untersuchen wir den Response mit einem analytischen Ansatz für die Elektronendichte, dessen Parameter über das Variationsprinzip der Dichte-Funktional-Theorie bestimmt wird.

Die Anregung von Elektron-Loch-Paaren liefert einen wichtigen Beitrag zur strahlungslosen Dämpfung angeregter Adsorbatzustände bei kleinen Abständen ($d \lesssim 100 \text{ \AA}$). Die Zerfallsrate (inverse Lebensdauer), die mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie berechnet wird, hängt aber empfindlich ab von einer realistischen Beschreibung der Metalloberfläche, wie der Vergleich mit den Ergebnissen etwa des Potentialstufenmodells oder eines Gauß-Ansatzes für die induzierte Dichte zeigt. Auch nichtlineare Beiträge zur induzierten Dichte beeinflussen deutlich die Ergebnisse und müssen daher zur genauen Berechnung der Matrixelemente absepariert werden. Bei konsistenter Behandlung von Austausch und Korrelation sowie der Interferenz zwischen Oberflächen- und Bulkbeiträgen erhält man für physisorbiertes, elektronisch angeregtes N_2 auf einer Al -Oberfläche eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten der Lebensdauer. Bei chemisorbiertem, schwingungsangeregtem CO auf Cu scheinen dagegen neben der Elektron-Loch-Paar-Anregung auch andere Mechanismen eine Rolle zu spielen.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	3
2. ELEKTRONISCHE STRUKTUR VON METALLOBERFLÄCHEN IM DICHT-FUNKTIONAL-FORMALISMUS	13
2.1. Elemente der Elektronentheorie der Metalle	13
2.2. Dichte-Funktional-Theorie	18
2.3. Dichte-Funktional-Theorie von Metalloberflächen	25
2.4. Oberflächen in Gegenwart statischer externer Felder	31
2.5. Einfache quantenmechanische Modelle	34
2.6. Friedelozillationen	37
2.7. Summenregeln	42
2.8. Numerische Methoden zur Berechnung der Dichten	49
3. ELEKTRONENRESPONSE AUF ELEKTRISCHE FELDER LI- NEARE UND NICHTLINEARE BEITRÄGE	54
3.1. Einige Aspekte bisheriger DF-Rechnungen zur Elektronenstruktur von Metalloberflächen	55
3.2. Dichten und Potentiale im feldfreien Fall	60
3.3. Dichte und Potentiale der Oberfläche in Gegenwart externer Felder	64
3.4. Induzierte Dichte, Schwerpunkt und Breite	67
3.5. Lineare und nichtlineare Anteile des Response	70
3.6. Verschiebungs-Modell der Responsefunktionen	73
3.7. Variationsansatz nach Smith	75

4. SELBSTKONSISTENTE STÖRUNGSTHEORETISCHE BERECH- NUNG DER INDUZIERTEN DICHT E IM LINEAREN RESPONSE . .	86
4.1. Theorie des linearen Response im Dichte-Funktional-Formalismus . . .	86
4.2. Berechnung der nichtabgeschirmten Suszeptibilität χ_0	90
4.3. Selbstkonsistenzgleichungen für die induzierte Dichte	95
4.4. Ergebnisse	100
5. ZERFALL ANGEREGTER MOLEKÜLZUSTÄNDE	107
5.1. Einleitung	107
5.2. Potentiale	110
5.3. Berechnung der Lebensdauer des angeregten Zustands	117
5.4. Ergebnisse	132
5.5. Zusammenfassung	144
6. SCHLUSSBEMERKUNGEN	146
Anhang A. Integralsinus und -cosinus	148
Anhang B. Numerische Berechnung einiger Integrale bei Berück- sichtigung der Friedelozillationen	149
Anhang C. Beiträge zur Oberflächenenergie der Smith-Dichte	150

ABBILDUNGEN

1. ungestörte Elektronendichten für $r_s = 2, 3, 4, 5$ (gestrichelt: Jellium-Hintergrund)
2. Friedeloszillationen der selbstkonsistenten Dichte für $r_s = 3$, Vergleich mit Gl. (2.66) (— — —) und Gl. (2.66†) (— · — · — · —)
3. Wellenfunktionen für $k = k_F/4$,
 $k_F/2$, $\frac{3}{4}k_F$, k_F (für $r_s = 3$)
4. Potentiale der Metalloberfläche (in Einheiten von ϵ_F)
5. Elektronendichte für verschiedene externe Felder (Zuordnung siehe Text, gestrichelt: Elektronendichte im feldfreien Fall)
6. a) Vergleich der Phasen $\gamma_\sigma(k)$ und $\gamma_0(k)$ für $r_s = 3$
(— — — Phase des Verschiebungsmodell, Abschnitt 3.6)
b) Fermiphase als Funktion des externen Feldes
7. Normierte induzierte Dichten für verschiedene externe Felder, Vergleich mit der linearen Responsefunktion $\delta n^{(1)}$ (— — —)
8. Schwerpunkt der induzierten Dichte
9. Halbwertsbreite des ersten Maximums der induzierten Dichte (Symbole wie in Abb. 8)
10. lineare (a) und nichtlineare (b) Responsefunktionen
(- - - - Responsefunktionen des Verschiebungsmodells, Abschnitt 3.6)
11. Variationsparameter $\beta(\sigma)$ der Smith-Dichte:
(+) E_s ohne t_4 , (×) E_s mit t_4 , (o) Budd-Vannimenus
12. Schwerpunkt der induzierten Dichten im Smithmodell
a) E_s ohne t_4 , b) E_s mit t_4 , c) Budd-Vannimenus
13. Lineare induzierte Dichte aus selbstkonsistenter störungstheoretischer Rechnung: Vergleich DF-RPAE und DF-RPA

14. Induzierte Potentiale aus selbstkonsistenter störungstheoretischer Rechnung: Vergleich DF-RPAE und DF-RPA (in a.u.)
15. Phase γ_F der induzierten Dichte für verschiedene Abschneide-Parameter
16. Diagonalelement des Matricelements M_{surf} , Gl. (5.27) für $r_s = 3$:
 - a) $\langle k_z | \phi_{surf} | k_z \rangle$
 - b) $\langle k_z | \phi_{surf} + \delta v_{xc} | k_z \rangle$
17. Vergleich der exakten partiellen Übergangsrate des Interferenzterms (5.33) mit den Näherungen (5.35) (---), (5.36) (...) und (5.38) (-.-.-) für $r_s = 3$
18. Beitrag ξ_{surf} des Oberflächenpotentials für verschiedene induzierte Gauß-Dichten ($r_s = 3$)
 - a) Lang-Kohn-Wellenfunktionen,
 - b) FBM-Wellenfunktionen
19. Vergleich der Matricelemente berechnet mit FBM-Wellenfunktionen und induzierten Dichten ($r_s = 3$)
20. nichtlineare Effekte auf die Übergangsrate $w_{surf} \sim \xi_{surf}$ ($r_s = 3$)

$E \neq 0$: "linearisierte" induzierte Dichten nach Gl. (2.49)

$E = 0$: induzierte Dichte aus Störungsrechnung
21. Gesamtübergangsrate $w \sim \xi$ und deren Beiträge aus Oberflächen-, Bulk- und Interferenzterm:
 - a) RPA-induziertes Potential, (5.16) ohne XC
 - b) RPAE-induziertes Potential, (5.16) ohne XC
 - c) RPAE-induziertes Potential, (5.16) mit XC

TABELLEN

1. Wigner-Seitz-Radius r_s , Fermi-Wellenvektor k_F und -Wellenlänge λ_F und mittlere Elektronendichte $\bar{n}$ sowie mittlere kinetische, Austausch- und Korrelations-Energien t , ϵ_x , ϵ_c (in atomaren Einheiten) für einige einfache Metalle
2. Position der Potentialstufe im Modell der rechteckigen Potentialbarriere (IBM, FBM) (in *a.u.*)
3. Einige für die selbstkonsistente Berechnung der Elektronendichte wichtige Zahlenwerte (in *a.u.*)
4. Oberflächenenergie E_s und deren elektrostatischer Hartree-, kinetische und XC-Anteil (in *erg/cm²*)
5. Austrittsarbeit der Metalloberfläche (in *eV*)
6. Smith-Dichte Parameter $\beta(\sigma)$ (in *a.u.*)
7. Schwerpunkt der induzierten Dichte $d_{\perp}(0)$ im linearen Response (in $\text{\AA}$)
8. Schwerpunkt der induzierten Ladungsdichte (in $\text{\AA}$)
9. Schwerpunkt der induzierten Dichte $d_{\perp}(0)$ im linearen Response: FBM (in $\text{\AA}$)
10. Faktor ξ für die Dipol-Dämpfungsrate berechnet mit RPAE-induzierter Dichten einschließlich XC in Dämpfungsrate Gl. (5.16)
11. experimentell und theoretisch bestimmte Lebensdauer der CO-Streckschwingung auf Cu(100): $\hbar\omega = 0.25\text{eV}$, $\mu = 0.25D$, $d = 1.6\text{\AA}$, $r_s(\text{Cu}) = 2.67$
12. experimentell und theoretisch bestimmte Lebensdauer des elektronisch angeregten N_2 auf Al(111): $\hbar\omega = 3.6\text{eV}$, $\mu = 6.2D$, $d = 2.0\text{\AA}$, $r_s(\text{Al}) = 2.07$

1. EINLEITUNG

Die Physik der Festkörper-Oberflächen erfuhr in den letzten beiden Jahrzehnten einen immensen Aufschwung¹. Auf experimenteller Seite läßt sich dies auf verbesserte Ultra-Hoch-Vakuum Techniken zurückführen, die die Herstellung wohldefinierter und präparierter Oberflächen ermöglichen und zu einer Vielzahl experimenteller Techniken führten. Eine theoretische Beschreibung der Oberflächen wurde auf Grund der an der Oberfläche gegenüber dem Festkörper reduzierten Symmetrie lange erschwert. Die Übertragung vieler Methoden der Vielteilchen- und Festkörperphysik auf die Oberflächengeometrie und die durch die Entwicklung leistungsfähiger Rechner verbesserten numerischen Möglichkeiten haben jedoch auch hier wesentliche Fortschritte ermöglicht. Entscheidende Anstöße kamen schließlich auch von technologischer Seite durch die wachsende Bedeutung katalytischer und epitaktischer Prozesse wie auch der zunehmenden Verkleinerung elektronischer Bauelemente.

Ziel der Oberflächenphysik ist offensichtlich die Klärung der Eigenschaften und Struktur reiner oder mit Adsorbaten bedeckter Oberflächen und deren Wechselwirkung mit Licht und neutralen oder geladenen Teilchen. Dabei ist dies nicht nur wichtig für ein Verständnis von Adsorptions-, Desorptions- und Streuprozessen oder auch chemischer Reaktionen an Oberflächen, sondern auch für die Interpretation der Oberflächenuntersuchungsmethoden einerseits und andererseits für technologische Prozesse wie Katalyse, Epitaxie oder Korrosion.

Für Metalloberflächen spielen dabei vielfach die Elektronen an der Oberfläche die entscheidende Rolle. Dies gilt für alle optischen Untersuchungsmethoden, für die Wechselwirkung der Oberfläche mit Elektronen oder neutralen Atomen und Molekülen und schließlich auch für wesentliche Aspekte der Adsorption. In allen Fällen ist dabei die Wechselwirkung der Metallelektronen mit externen elektromagnetischen Feldern maßgebend, und ein Verständnis der elektronischen Struktur und Response-Eigenschaften der Metalloberfläche ist also wesentlich. Für eine korrekte Beschreibung der Metalloberfläche ist im allgemeinen eine detaillierte mikroskopische Betrachtung erforderlich, da einfache Modelle meist nur ein unvollständiges oder sogar falsches Bild liefern.

Als Beispiel dazu sei die Austrittsarbeit Φ betrachtet, d.h. die Energie, die

für ein Elektron nötig ist, um das Metall zu verlassen. Die Austrittsarbeit bestimmt beispielsweise neben der Frequenz des einfallenden Photons die kinetische Energie der Photoelektronen, $E_{kin} = \hbar\omega - \Phi$, und kann daher mit Hilfe des Photoeffekts experimentell bestimmt werden. Die Thomas-Fermi-Theorie², die für wichtige Aspekte der Struktur von Atomen und der Abschirmung in Festkörpern eine Erklärung gibt, liefert bei der Anwendung auf Metalloberflächen jedoch eine verschwindende Austrittsarbeit $\Phi_{TF} = 0$.

Die Problematik einfacher Modelle kann ausgehend von der Beschreibung von Oberflächen im Rahmen der klassischen Elektrodynamik³ weiter verdeutlicht werden. Ausgangspunkt sind dabei die makroskopischen Maxwellgleichungen (für nichtmagnetische Materialien $\mu = 1$, $\vec{H} = \vec{B}$):

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) &= 4\pi\rho(\vec{r}, t) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \\ \vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) &= \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t).\end{aligned}\tag{1.1}$$

Der elektrische Verschiebungsvektor $\vec{D}(\vec{r}, t)$ und der Strom $\vec{j}(\vec{r}, t)$ sind dabei mit dem elektrischen Feld über Materialgleichungen verknüpft, deren allgemeinste Form im Bereich des linearen Response gegeben ist durch

$$\begin{aligned}\vec{D}(\vec{r}, t) &= \int d^3\vec{r}' \int_{-\infty}^t dt' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') \\ \vec{j}(\vec{r}, t) &= \int d^3\vec{r}' \int_{-\infty}^t dt' \sigma(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') \vec{E}(\vec{r}', t')\end{aligned}\tag{1.2}$$

mit einer im allgemeinen tensoriellen Dielektrizitätskonstante ϵ und Leitfähigkeit σ . Während die Integration über die Zeit durch eine Fouriertransformation stets in einen einfachen multiplikativen Zusammenhang $D(\omega) = \epsilon(\omega)E(\omega)$ übergeführt werden kann, ist dies bei der Ortsabhängigkeit nur in einem homogenen, translationsinvarianten Raum, z.B. im Inneren eines Festkörpers möglich. In der gewöhnlichen Elektrodynamik wird jedoch die Nichtlokalität in Gl. (1.2) vernachlässigt und man begnügt sich mit lokalen Materialkonstanten $\epsilon(\vec{r}, \omega)$ und $\sigma(\vec{r}, \omega)$.

Für eine Beschreibung von Metalloberflächen in der Elektrodynamik betrachtet man nun gewöhnlich eine skalare, stufenförmige Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon(z, \omega) = \begin{cases} 1 \\ \epsilon_b(\omega) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < 0 \\ z > 0. \end{cases} \quad (1.3)$$

Für die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante eines Metalls liefert das Drude-Modell⁴ die Näherung $\epsilon_b(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, dabei ist ω_p die Plasmafrequenz. Man bestimmt nun die elektromagnetischen Felder links (Vakuum) und rechts (Metall) der Oberfläche durch Lösung der Maxwell-Gleichungen, wobei sich Anschlußbedingungen für die Tangential- und Normalkomponenten der Feldstärkevektoren Maxwell-Gleichungen ergeben³

$$\begin{aligned} &\text{Parallelkomponenten } E_{\parallel}, H_{\parallel} \text{ stetig,} \\ &\text{Normalkomponenten } D_{\perp}, B_{\perp} \text{ stetig.} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Diese Anschlußbedingungen führen also zu einer Normalkomponente des elektrischen Feldes, deren Sprung an der Oberfläche durch die Dielektrizitätskonstante bestimmt wird: $\epsilon_b E_{\perp}(z > 0) = E_{\perp}(z < 0)$, und damit auch zu einer an der Oberfläche singulären Ladungsdichte

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} (E_{\perp}(z > 0) - E_{\perp}(z < 0)) \delta(z)$$

Als Beispiel dazu soll das elektrische Feld einer Punktladung Q vor der Oberfläche eines perfekten Leiters diskutiert werden. Im statischen Grenzfall $\omega = 0$ kann ein derartiger Leiter durch eine unendlich große Dielektrizitätskonstante charakterisiert werden, so daß das elektrische Feld im Innern total verschwindet und an der Oberfläche senkrecht steht. Die Feldverteilung kann nun leicht bestimmt werden, wenn man sich eine zweite, entgegengesetzt geladene Punktladung $-Q$ an symmetrischer Position im Inneren des Metalls vorstellt³. Tatsächlich jedoch ist diese sog. Bildladung als singuläre Oberflächenladung $\rho(\vec{r}) = \sigma(x, y) \delta(z)$ über die Metalloberfläche verteilt mit $\int dx dy \sigma(x, y) = -Q$.

Ein anderes Standardproblem der Elektrodynamik ist die Reflexion und Transmission ebener elektromagnetischer Wellen $\vec{E}, \vec{B} \sim e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ an einer Metalloberfläche³. Die Maxwellgleichungen (1.1) und die Anschlußbedingungen (1.4)

liefern dabei sofort die sog. Fresnelkoeffizienten, die das Verhältnis der Amplituden der einfallenden, reflektierten und transmittierten Welle bestimmen, wobei eine Unterscheidung zwischen p -polarisiertem ($\vec{E} = (E_x, 0, E_z)$, $\vec{B} = (0, B, 0)$) und s -polarisiertem ($\vec{B} = (B_x, 0, B_z)$, $\vec{E} = (0, E, 0)$) Licht üblich ist:

$$\begin{aligned} r_p(\omega) &= \frac{\epsilon_b k_z - k_z^t}{\epsilon_b k_z + k_z^t} & \text{und} & & r_s(\omega) &= \frac{k_z - k_z^t}{k_z + k_z^t} \\ t_p(\omega) &= \frac{2k_z}{\epsilon_b k_z + k_z^t} & & & t_s(\omega) &= \frac{2k_z}{k_z + k_z^t} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Dabei sind k_z , k_z^t die Normalkomponenten der Wellenvektoren der einfallenden ($\vec{k} = (k_x, 0, k_z)$, $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}$) bzw. transmittierten ($\vec{k}^t = (k_x, 0, k_z^t)$, $|\vec{k}^t| = \sqrt{\epsilon_b(\omega)} \frac{\omega}{c}$) Welle.

Die in der klassischen Elektrodynamik üblichen Verfahren führen also, wie am Beispiel der Bildladungsmethode und der Fresnel-Koeffizienten diskutiert wurde, zu an der Oberfläche singulären Ladungsverteilungen bzw. sprunghaften Änderungen der Feldstärke. Offensichtlich kann dies nicht der physikalischen Wirklichkeit entsprechen, und man erwartet auf einer mikroskopischen Skala stetige Felder und Ladungsverteilungen. Dies bedeutet jedoch auch, daß eine lokale Beziehung zwischen $\vec{E}$ und $\vec{D}$, $\vec{j}$ nicht mehr aufrechterhalten werden kann: im allgemeinen wird der dielektrische Response im Punkt $\vec{r}$ auch von den benachbarten Punkten $\vec{r}'$ abhängen entsprechend Gl. (1.2). Eine lokale Beziehung entspräche der Annahme, daß das elektrische Feld $\vec{E}$ im Vergleich zur Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\vec{r}, \vec{r}')$ bzw. Leitfähigkeit $\sigma(\vec{r}, \vec{r}')$ nur langsam variiert, so daß man Gl. (1.2) ersetzen kann durch

$$\vec{D}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \epsilon(\vec{r}) = \int d^3r' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}').$$

Die Beschreibung von Metalloberflächen im Rahmen der "lokalen Optik" ist also von einem mikroskopischen Standpunkt aus nicht zufriedenstellend und auch für die Interpretation vieler Oberflächenexperimente nicht ausreichend. Man benötigt also eine detaillierte mikroskopische Theorie der elektromagnetischen Felder an der Oberfläche, oder, da die Felder stets zu einer Umverteilung der Metallelektronen und damit induzierten Ladungen führen, eine Theorie der elektronischen Struktur von Metalloberflächen. Offensichtlich erfordert dies auch die

genaue Kenntnis der Elektronendichteverteilung in Abwesenheit externer Felder, also der ungestörten Oberfläche.

Einen geeigneten Rahmen für eine derartige Theorie bietet der Dichte-Funktional-Formalismus von Hohenberg und Kohn⁵, der beachtliche Fortschritte im Verständnis der elektronischen Struktur von Metalloberflächen wie auch der Abschirmung elektromagnetischer Felder an der Oberfläche ermöglichte. Die Dichte-Funktional-Theorie ist eine im Prinzip exakte quantenmechanische Theorie eines inhomogenen Elektronengases (oder eines anderen Vielteilchensystems), in der die Elektronendichte die zentrale Größe ist. Entsprechend einem Variationsprinzip kann die Elektronendichte und Energie des Grundzustands durch Minimalisierung bzgl. der Dichte bestimmt werden. In der Formulierung von Kohn und Sham⁶ ermöglicht sie die selbstkonsistente Berechnung der Elektronendichte ähnlich wie in der Hartree-Fock-Theorie⁷, wobei allerdings Unterschiede bzgl. der Grundlagen und physikalischen Bedeutung einiger Größen der Theorie vorhanden sind².

Die Anwendung der Dichte-Funktional-Theorie auf die Theorie von Metalloberflächen durch Lang und Kohn^{8,9} lieferte erstmals eine realistische Beschreibung der Dichten, Potentiale und Wellenfunktionen von Oberflächen in Abwesenheit externer Felder und ermöglichte damit auch die Berechnung charakteristischer Parameter wie der Austrittsarbeit Φ und der Oberflächenenergie E_s in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Die Elektronendichte fällt dabei kontinuierlich von der mittleren Dichte im Metall auf Null ab, wobei die Ausdehnung des Übergangsbereichs durch die Fermiwellenlänge charakterisiert werden kann, für Metalle also typisch etwa 5Å . Zusätzlich untersuchten Lang und Kohn¹⁰ den Response der Metallelektronen auf ein konstantes statisches elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche und erhielten durch Subtraktion der durch das externe Feld gestörten Dichte und der ungestörten Dichte eine induzierte Dichte mit einer typischen Ausdehnung von einigen Angström. Dies lieferte also eine Vorstellung von der mikroskopischen Struktur der Bildladung bzw. der singulären induzierten Oberflächenladungsdichte. Insbesondere konnten Lang und Kohn zeigen, daß für das Bildladungspotential $1/4z$ der Abstand der externen Ladung relativ zum Zentrum der induzierten Ladungsdichte ausschlaggebend ist.

Aufbauend auf den Rechnungen von Lang und Kohn für die Oberfläche eines halbbunendlichen Festkörpers bzw. vergleichbaren Rechnungen für Metallfilme wurde in einer Vielzahl von Arbeiten die elektronische Struktur unbedeckter und adsorbatbedeckter Metalloberflächen wie auch die Abschirmung beliebiger longitudinaler und transversaler, statischer und zeitabhängiger Felder im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie untersucht. Ausgehend vom Lang-Kohn-Modell der ungestörten Metalloberfläche entwickelte Feibelman¹¹ eine mikroskopische Theorie der Reflexion und Transmission ebener elektromagnetischer Wellen an Metalloberflächen. Die stetige Variation aller Feldstärkekomponenten und die nichtlokale Verknüpfung von $\vec{E}$ mit $\vec{D}$, $\vec{j}$ entsprechend Gl. (1.2) kann in verallgemeinerten Fresnel-Koeffizienten

$$\begin{aligned} r_p(\omega) &= r_p^{cl}(\omega) \left(1 + 2ik_z \frac{k_z^2 d_{\parallel} - \epsilon_b(\omega) k_x^2 d_{\perp}}{k_z^2 - \epsilon_b(\omega) k_x^2} \right) \\ r_s(\omega) &= r_s^{cl}(\omega) \left(1 + 2ik_z d_{\parallel} \right) \end{aligned} \quad (1.6)$$

durch zwei komplexe Oberflächen-Responsefunktionen $d_{\perp}(\omega)$, $d_{\parallel}(\omega)$, die die Information über die mikroskopische Struktur der Oberfläche enthalten, berücksichtigt werden. Dabei ist $d_{\perp}(\omega)$ die frequenzabhängige Verallgemeinerung des von Lang und Kohn¹⁰ eingeführten Schwerpunkts der induzierten Dichte. Die Realteile von $d_{\perp}$, $d_{\parallel}$ sind ein Maß für die Position der Oberfläche, während die Imaginärteile die Energieverluste an der Oberfläche charakterisieren. Die mikroskopische Berechnung der elektromagnetischen Felder an der Oberfläche liefert für die Normalkomponente $E_{\perp}$ einen glatten, stetigen Übergang von den asymptotischen Werten im Metall und Vakuum innerhalb einiger $\text{\AA}$.

Vergleichbare dichte-funktional-theoretische Rechnungen über die Abschirmung longitudinaler externer elektro-magnetischer Felder wurden von Eguiluz et al.^{12,13,14}, Dobson, Rose und Harris^{15,16,17}, Liebsch¹⁸ u.a. durchgeführt. Derartige Untersuchungen sind von Interesse für die Wechselwirkung neutraler oder geladener Atome und Moleküle mit Metalloberflächen (van-der-Waals-Wechselwirkung, Bildladung, Elektron-Loch-Paar-Dämpfung angeregter Zustände) oder auch langsamer Elektronen mit Metalloberflächen. Vielfach spielt auch hier die von Feibelman¹¹ eingeführte Oberflächen-Responsefunktion $d_{\perp}(\omega)$ bzw. deren statischer Limes eine wichtige Rolle.

Bei den bisherigen Ausführungen wurde die Unzulänglichkeit der lokalen Optik wegen der sprunghaften Änderung der Feldstärkevektoren (singuläre Oberflächenladungen) und der lokalen Responsebeziehungen betont. Es muß jedoch zusätzlich berücksichtigt werden, daß die lokale Optik für eine mikroskopische Theorie auch oftmals unvollständig ist. Dies gilt u.a. für die Beschreibung von Energieübertragungsprozessen an Metalloberflächen, die für ein Verständnis dynamischer Prozesse an Oberflächen eine wesentliche Rolle spielen.

Ein Beispiel ist der Fluoreszenzzerfall von vibrations- oder elektronisch angeregten Zuständen von Molekülen in der Nähe von Metalloberflächen. Die Metalloberfläche beeinflußt deutlich die Fluoreszenzeigenschaften des Moleküls, wobei dies wesentlich vom Abstand des Moleküls zur Metalloberfläche abhängt. Für Abstände d , die vergleichbar oder größer sind als die Wellenlänge der vom Molekül emittierten Strahlung, läßt sich die Abstandsabhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustands im Rahmen der lokalen Optik verstehen. Entscheidend ist die Wechselwirkung des Moleküls mit seinem eigenen Strahlungsfeld, welches entsprechend den Fresnelkoeffizienten (1.5) an der Metalloberfläche teilweise reflektiert wird. Für kleinere Abstände muß die Energieübertragung vom Molekül auf elementare Anregungen des Festkörpers, z.B. Phononen, (Oberflächen-)Plasmonen oder Elektron-Loch-Paare, berücksichtigt werden.

Zusammenfassend kann also die lokale Optik durch Unstetigkeit, Lokalität und Unvollständigkeit charakterisiert werden. Diese Mängel lassen sich, wie die angeführten Beispielen zeigen, in einer mikroskopischen, quantenmechanischen Theorie der elektronischen Struktur von Metalloberflächen überwinden. Es ist jedoch offensichtlich, daß diese Theorie bei weitem noch nicht vollständig ist.

In der vorliegenden Arbeit soll zur Lösung einiger noch offener Fragen beigetragen werden. Im einzelnen werden wir uns dabei näher mit der mikroskopischen Theorie der Bildladung beschäftigen und dabei gewonnene Informationen über die Abschirmung externer Ladungen auf die Untersuchung der Lebensdauer angeregter Molekülzustände, bei deren Zerfall Elektron-Loch-Paar-Anregung bestimmend ist, anwenden.

Eine zentrale Größe, die den Response der Metallelektronen auf externe Felder charakterisiert, ist der Schwerpunkt der induzierten Dichte. Dieser wurde

für statische externe Felder erstmals von Lang und Kohn¹⁰ in selbstkonsistenter Weise berechnet, wobei die induzierte Dichte durch Subtraktion gestörter und ungestörter Elektronendichten bestimmt wurde. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß für diese Methode Felder fast in der Größenordnung interatomarer Feldstärken benötigt werden. Es ist somit nicht vollkommen klar, ob die so gewonnenen induzierten Dichten allein den linearen Response der Metalloberfläche beschreiben oder auch nichtlineare Anteile enthalten. Demgemäß wurde die Frage nichtlinearer Effekte auf den Schwerpunkt $d_{\perp}$ der induzierten Dichte teilweise kontrovers diskutiert^{19,20}. Dabei ist diese Frage nicht nur von prinzipiellem Interesse. So würde beispielsweise eine Verschiebung des Schwerpunkts zu einer Spannungsabhängigkeit der Kapazität eines Plattenkondensators führen. Eine Feldstärkeabhängigkeit des Schwerpunkts wäre auch für andere Experimente, bei denen hohe Feldstärken eine Rolle spielen, relevant, z.B. Elektroreflektanz, Ellipsometrie oder Feldemission. Schließlich sei auch die Erzeugung der zweiten Harmonischen an Metalloberflächen erwähnt, die wesentlich durch die nichtlinearen Beiträgen zur Abschirmung des externen Feldes bestimmt wird.

Auf der Basis des Variationsprinzips der Dichte-Funktional-Theorie wurde der Einfluß starker externer Felder auf den Schwerpunkt der induzierten Dichte von Dzhavakhidze, Kornyshev, Tsitsuashvili²¹ und Schmickler und Henderson²² untersucht, wobei in beiden Arbeiten vom Modellansatz von Smith²³ ausgegangen wird. Im Rahmen selbstkonsistenter Kohn-Sham-Rechnungen für Metallfilme wurde dies erstmals von Gies und Gerhardts²⁴ diskutiert, die die Lang-Kohn-Rechnung¹⁰ auf starke externe Felder erweiterten und die Elektronendichten und induzierten Dichten für verschiedene Feldstärken untersuchten. Eine Möglichkeit, den linearen Anteil der induzierten Dichte direkt zu bestimmen, bietet die Störungstheorie erster Ordnung.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir den Response der Metallelektroden an der Oberfläche eines halbumendlichen Metalls auf ein konstantes statisches elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche mit beiden Methoden. Die induzierten Dichten können durch zwei Parameter, die Position des Schwerpunkts und die Breite des ersten Maximums, charakterisiert werden, deren Abhängigkeit von der externen Feldstärke untersucht wird. Auf Grund der hier bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erreichten Konvergenz ist es möglich, den linearen und

nichtlinearen Beitrag zur induzierten Dichte zu separieren. Der lineare Anteil ist dabei identisch zur induzierten Dichte, die durch Störungstheorie erster Ordnung ermittelt werden kann, sofern die Berechnung der Grundzustandswellenfunktionen, die für die Störungstheorie benötigt werden, und die Störungstheorie selbst in konsistenter Weise durchgeführt werden.

Ein konstantes statisches elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche, also ein externes Potential proportional zu z , entspricht der $\vec{q}_{\parallel} = 0$ -Komponente der zweidimensionalen Fourierzerlegung eines allgemeinen externen Potentials. Ein derartiges Feld kann durch eine homogen geladene Kondensatorplatte parallel zur Oberfläche erzeugt werden. Zum elektrischen Feld von Elektronen, Atomen oder Molekülen tragen jedoch im Prinzip alle $\vec{q}_{\parallel}$ -Komponenten bei, wobei allerdings vielfach die Komponenten zu kleinen Parallelimpulsüberträgen $\vec{q}_{\parallel}$ dominieren.

Dies gilt beispielsweise für die Untersuchung des Zerfalls angeregter Molekülzustände bei kleinen Abständen von einigen Angström. Die Anregung von Elektron-Loch-Paaren, also die Anregung eines Elektrons unterhalb des Fermi-niveaus, $\epsilon < \epsilon_F$, in einen Zustand mit Energie $\epsilon' = \epsilon + \hbar\omega > \epsilon_F$, liefert dabei oftmals einen bedeutenden Beitrag zur Dämpfung des angeregten Zustands. Für eine korrekte Beschreibung dieses Zerfallsmechanismus ist die genaue Kenntnis der Wellenfunktionen der Metalloberfläche in Abwesenheit des Moleküls und des an der Oberfläche abgeschirmten Molekülpotentials wichtig. Im allgemeinen kann das Molekül durch ein elektrisches Dipolpotential beschrieben werden, und für nicht zu kleine Abstände zur Oberfläche kann das abgeschirmte Dipolpotential durch seine $\vec{q}_{\parallel} = 0$ -Komponente der Fourierzerlegung allein approximiert werden. Eine erste Abschätzung der Dämpfungsrate bzw. inversen Lebensdauer, die auf der Lang-Kohn-Theorie^{8,10} der Metalloberfläche aufbaut, wurde von Persson und Lang²⁵ publiziert und später von Persson und Andersson²⁶ erweitert. Das Ergebnis hängt empfindlich ab vom detailliertem Verlauf der Wellenfunktionen und des abgeschirmten Potentials sowie einer konsistenten Behandlung aller Beiträge.

Aufbauend auf unseren Untersuchungen der induzierten Potentiale untersuchen wir hier also den Einfluß des abgeschirmten Potentials wie auch der Wellenfunktionen auf die Dämpfungsrate. Wir ergänzen die Rechnungen von Persson, Lang und Andersson^{25,26} durch die Berücksichtigung eines Interferenzterms²⁷, der

sich aus der Aufspaltung des abgeschirmten Potentials in sog. Oberflächen- und Bulk-Potentiale ergibt und durch den Beitrag des induzierten Austausch- und Korrelationspotentials.

Für die vorliegende Arbeit ergibt sich damit folgender Aufbau: In Kapitel 2 geben wir eine Einführung in die Dichte-Funktional-Theorie und ihrer Anwendung auf die Untersuchung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen. Dieses Kapitel enthält auch eine Diskussion einfacher quantenmechanischer Modelle, der Friedeloszillationen, Summenregeln und numerischen Methoden. In Kapitel 3 besprechen wir die Ergebnisse der selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen für Metalloberflächen in Anwesenheit externer Felder. Wir diskutieren Elektronendichten und induzierte Dichten für verschiedene externe Felder und die Abhängigkeit von Schwerpunkt und Breite der induzierten Dichte von der Feldstärke. Diese Abhängigkeit des Schwerpunkts wird mit Ergebnissen der Variationsmethode der Dichte-Funktional-Theorie mit einem einfachen exponentiellen Ansatz für die Elektronendichte verglichen. Außerdem diskutieren wir die Separation der induzierten Dichte in lineare und nichtlineare Beiträge und vergleichen die Ergebnisse mit einem einfachen Modell. In Kapitel 4 entwickeln wir die Theorie des linearen Response im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie und benutzen diese zur Berechnung des linearen Anteils der induzierten Dichte. Diese wird mit den Resultaten aus dem vorangehenden Kapitel verglichen. Die Ergebnisse von Kapitel 3 und 4 werden schließlich in Kapitel 5 benutzt, um den Beitrag der Elektron-Loch-Paar-Anregung zum Zerfall angeregter Molekülzustände zu berechnen.

2. ELEKTRONISCHE STRUKTUR VON METALLOBERFLÄCHEN IM DICHT-FUNKTIONAL-FORMALISMUS

2.1. ELEMENTE DER ELEKTRONENTHEORIE DER METALLE

In diesem Abschnitt werden einige wichtige Konzepte aus der Elektronentheorie von Metallen^{4,7} besprochen, soweit sie für die vorliegende Arbeit von Interesse sind.

2.1.1. HAMILTONOPERATOR, JELLIUM-MODELL

Bei der Beschreibung von Festkörpern ist von einem Hamiltonoperator H auszugehen, der die Bewegung der Elektronen und Kerne unter ihrer gegenseitigen Wechselwirkung sowie evtl. in einem äußeren Feld beschreibt⁷. Unter Elektronen sind hier nur die locker gebundenen Valenzelektronen, unter Kernen die Atomkerne einschließlich der fest gebundenen Elektronen der inneren Schalen (Atomrümpfe) zu verstehen. Entsprechend dem Born-Oppenheimer-Theorem²⁸ können die Elektronen und Kerne getrennt behandelt werden, da aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Elektronen und Kernen, $m_{el} \ll m_{kern}$, die Bewegung der Elektronen in einer nahezu konstanten Kernkonfiguration erfolgt.

Wegen der vergleichbaren Stärke aller Wechselwirkungs-Terme können die Beiträge der Ionen zum Hamiltonoperator nicht vernachlässigt werden. Für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Metallen oder Metalloberflächen ist jedoch vielfach die detaillierte Struktur des Ionengitters unbedeutend. Um dennoch deren Berücksichtigung zu vermeiden, genügt es, den Beitrag der kinetischen Energie der Elektronen und ihrer gegenseitigen Coulomb-Wechselwirkung durch einen Term H_+ zu ergänzen, der die Wechselwirkung der Elektronen mit einer konstanten Hintergrundladungsdichte n_+ beschreibt. Diese Hintergrundladung entspricht der über den Raum gemittelten, verschmierten positiven Ionenladung, dem sog. Jellium.

2.1.2. FREIES ELEKTRONENGAS

In einer ersten Näherung kann man die elektronische Struktur eines Metalls beschreiben, indem man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander total vernachlässigt, also ein System freier Elektronen betrachtet⁴. Die Gesamtwellenfunktion eines N -Elektronensystems kann dann als Produkt von Ein-Teilchen-Wellenfunktionen geschrieben werden, $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i)$, die alle der Schrödingergleichung eines freien Teilchens genügen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) .$$

Diese kann durch einen einfachen Exponentialansatz entsprechend ebener Wellen gelöst werden, wobei bei periodischen Randbedingungen $\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$ usw. die Wellenvektoren nur diskrete Werte annehmen können

$$\psi(\vec{r}) \sim e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{und} \quad \epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 ,$$

$$k_i^{(n)} = n \frac{2\pi}{L} , \quad \text{mit} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad i = x, y, z$$

Wegen des Spins steht also für zwei Elektronen im Phasenraum ein Volumen von $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ zur Verfügung.

Im Grundzustand eines N -Elektronensystems sind die N Zustände mit niedrigster Energie besetzt. Der höchste besetzte Zustand wird dabei durch den Fermi-Wellenvektor k_F und die Fermienergie ϵ_F charakterisiert. Für makroskopische $V = L^3$ ergibt sich dann wegen $N = 2 \sum_{k \leq k_F}$ und Übergang zur Integration die mittlere Elektronendichte

$$\bar{n} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} . \quad (2.1)$$

Ordnet man jedem Elektron im Ortsraum eine Kugel zu derart, daß N solcher Kugeln das Gesamtvolumen V ausfüllen, so definiert dies den Wigner-Seitz-Radius

$$r_s \equiv \left(\frac{3}{4\pi\bar{n}} \right)^{1/3} . \quad (2.2)$$

Die Gesamtenergie des N -Elektronensystems im Grundzustand erhält man durch Summation bzw. Integration aller Einteilchenenergien, $E_{tot} = 2 \sum_{k \leq k_F} \epsilon_{\vec{k}}$. Für die mittlere Energie eines Elektrons folgt dann

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad \text{mit} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 . \quad (2.3)$$

2.1.3. HARTREE- UND HARTREE-FOCK-THEORIE

Die Vernachlässigung aller Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Modell des freien Elektronengases ermöglichte die Entkopplung des Vielteilchenproblems in Einteilchen-Schrödingergleichungen. Die Hartree- bzw. Hartree-Fock-Methode⁷ behandelt die Wechselwirkungen näherungsweise in Form eines über die Elektronen gemittelten Wechselwirkung-Potentials unter Beibehaltung einer Einteilchen-Bewegungsgleichung.

Die Hartree-Näherung geht von einem Produktansatz für die Vielteilchen-Wellenfunktion aus, $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i)$. Man berechnet damit den Erwartungswert des Hamiltonoperators $E = \langle H \rangle$, und sucht dann entsprechend dem Variationsprinzip der Quantenmechanik²⁹ diejenigen Wellenfunktionen, die diesen Erwartungswert minimalisieren. Berücksichtigt man die Orthonormalität der Wellenfunktionen mit Hilfe eines Lagrangeparameters ϵ , so liefert Variation nach ψ , ψ^* dann die Hartree-Gleichungen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) . \quad (2.4)$$

Vernachlässigt man den Ausschluß des i -ten Elektrons in der Summation im dritten Term, so enthält dieser genau die Elektronenladungsdichte $\rho(\vec{r}) = -en(\vec{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$. Die Hartree-Gleichung beschreibt dann die Bewegung eines Elektrons in einem Potential $v(\vec{r})$ (z.B. dem Potential des ionischen Hintergrunds) und dem Coulombpotential der gemittelten Ladungsverteilung der Elektronen.

In der Hartree-Fock-Theorie wird die Forderung des Pauli-Prinzips, also der Fermion-Charakter der Elektronen durch eine antisymmetrisierte Produktwellenfunktion, also eine Slaterdeterminante, berücksichtigt. Variation des Energieerwartungswert nach ψ , ψ^* führt dann im Fall eines spin-unabhängigen Hamiltonoperators zu den Hartree-Fock-Gleichungen

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + v(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \right\} \psi_i(\vec{r}) \\ - e^2 \int d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{\substack{j \neq i \\ \text{spin}}} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Der neue Term wird als Austausch-Wechselwirkung bezeichnet und beschreibt ein nichtlokales Potential. Da er explizit von der Wellenfunktion ψ_i abhängt, muß also für jedes Elektron eine andere Hartree-Fock-Gleichung betrachtet werden. Slater führt daher eine gemittelte Dichte

$$\bar{\rho}_{HF} = -e \sum_{\substack{i,j \\ \text{spin}}} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) / \sum_j \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r})$$

ein und erhält in dieser Näherung für die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}) - e \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}) - \bar{\rho}_{HF}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon \psi_i(\vec{r}). \quad (2.6)$$

Für die Lagrangeparameter ϵ liefert das Theorem von Koopman die Interpretation als Einteilchenenergien, d.h. entfernt man das i -te Elektron aus dem Elektronengas, so nimmt die Gesamtenergie um ϵ_i ab.

2.1.4. HARTREE-FOCK-THEORIE DES FREIEN ELEKTRONENGASES, KORRELATIONSENERGIE

Die Hartree-Fock-Gleichungen des freien Elektronengases können durch ebene Wellen $\psi \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ gelöst werden und liefern dabei Energieeigenwerte

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 - \frac{e^2 k_F}{\pi} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right). \quad (2.7)$$

Summation bzw. Integration über alle besetzten Zustände mit Wellenvektor $|\vec{k}| \leq k_F$ liefert dann die Gesamtenergie des N -Elektronengases im Grundzustand und nach Division durch die Elektronenzahl N die mittlere Energie des Elektronengases in der Hartree-Fock-Näherung

$$\epsilon = \frac{3}{5} \epsilon_F - \frac{3}{4} e^2 \frac{k_F}{\pi}. \quad (2.8)$$

Dabei ist der kinetische Beitrag identisch zu (2.3), der zweite Term ist der Beitrag der Austauschenergie.

Die Korrelationsenergie ist definiert als Differenz der Grundzustandsenergie in der Hartree-Fock-Theorie, Gl. (2.8), zur exakten Energie³⁰. Dabei führt jedoch eine einfache störungstheoretische Rechnung nicht zum Ziel, da wegen der langen Reichweite der Coulomb -Wechselwirkung diese nicht als schwache Störung betrachtet werden kann und die Korrektur zum Hartree-Fock-Ergebnis divergiert.

Ein erster Ansatz zur Lösung dieses Problems geht zurück auf Wigner³¹. Er berechnete die Grundzustandsenergie eines Elektronengases für extrem hohe Dichten und für extrem niedrige Dichten. Interpolation zwischen beiden Ergebnissen liefert dann die mittlere Korrelationsenergie für den Bereich metallischer Dichten

$$\epsilon_c = -\frac{0.44}{7.8 + r_s} \times \frac{e^2}{a_B} \quad (2.9)$$

Metall	r_s	k_F	λ_F	$10^3 \bar{n}$	t	ϵ_x	ϵ_c
<i>Al</i>	2.07	0.927	6.78	26.9	0.258	-0.221	-0.045
<i>Zn</i>	2.30	0.834	7.53	19.6	0.209	-0.199	-0.044
<i>Cu</i>	2.67	0.719	8.74	12.5	0.155	-0.172	-0.042
<i>Li</i>	3.25	0.591	10.64	6.95	0.105	-0.141	-0.040
<i>Na</i>	3.93	0.488	12.87	3.93	0.072	-0.117	-0.038
<i>K</i>	4.86	0.395	15.91	2.08	0.047	-0.094	-0.035
<i>Rb</i>	5.20	0.369	17.02	1.70	0.041	-0.088	-0.034
<i>Cs</i>	5.62	0.341	18.40	1.34	0.035	-0.082	-0.033

Tab. 1: Wigner-Seitz-Radius r_s , Fermi-Wellenvektor k_F und -Wellenlänge λ_F und mittlere Elektronendichte $\bar{n}$ sowie mittlere kinetische, Austausch- und Korrelations-Energien t , ϵ_x , ϵ_c (in atomaren Einheiten) für einige einfache Metalle

In Tab. 1 findet man einen Vergleich der charakteristischen Parameter eines freien Elektronengases sowie der mittleren kinetischen, Austausch- und Korrelationsenergie für einige einfache Metalle⁴. Der Vergleich der mittleren Energien zeigt deutlich die Bedeutung von Austausch und Korrelation. Alle Zahlenwerte sind dabei in atomaren Einheiten ($e = \hbar = m = 1$) angegeben, die wir im Folgenden meist benutzen werden. Die Längeneinheit ist dabei der Bohr'sche Radius $a_B = \hbar^2/me^2 = 0.529\text{\AA}$, die Energieeinheit ist $1\text{Hartree} = e^2/a_B = 27.2\text{eV}$. In diesen Einheiten sind der Fermiwellenvektor, Fermienergie und Fermiwellenlänge

gegeben durch

$$k_F = 1.92/r_s, \quad \epsilon_F = 1.84/r_s^2, \quad \lambda_F = 3.3r_s.$$

2.2. DICHT-FUNKTIONAL-THEORIE

Grundlage des Dichte-Funktional-Formalismus ist das Theorem von Hohenberg und Kohn⁵, demzufolge der Grundzustand eines inhomogenen, wechselwirkenden Elektronengases bei vorgegebenem externem Potential eindeutig beschrieben wird durch die Elektronendichte $n(\vec{r})$. In diesem Abschnitt geben wir eine kurze Diskussion des Theorems, um die im Folgenden benötigten Begriffe und Größen einzuführen. Anschließend besprechen wir Methoden, um die Elektronendichte im Rahmen des im Prinzip exakten Dichte-Funktional-Formalismus zu berechnen (vgl. auch Ref. [2, 19, 32]).

2.2.1. ENERGIE ALS FUNKTIONAL DER DICHTEN

Wir betrachten ein System von N Elektronen, die sich in einem statischen Potential bewegen, das z.B. durch das Ionengitter eines Festkörpers sowie evtl. durch äußere angelegte Felder hervorgerufen wird. Der Hamiltonoperator des Elektronensystems setzt sich zusammen aus Anteilen für kinetische Energie T der Elektronen, die Coulomb-Wechselwirkung U der Elektronen untereinander und die Wechselwirkung V der Elektronen mit dem Potential

$$H = T + U + V, \quad (2.10)$$

wobei

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2$$

und

$$U = \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Die Grundzustandsenergie ergibt sich dann als Erwartungswert des Hamiltonope-

rators im Grundzustand Ψ des N-Elektronensystems

$$\begin{aligned}
 E_N &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \Psi \rangle + \int d^3r \, n(\vec{r}) v(\vec{r}) .
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Da die Lösungen der Schrödingergleichung eindeutig vom Potential abhängen, bestimmt das Potential $v(\vec{r})$ offensichtlich eindeutig den Grundzustand des Systems. Das Theorem von Hohenberg und Kohn⁵ besagt nun, daß umgekehrt auch das Potential $v(\vec{r})$ eindeutig (bis auf eine Konstante) gegeben ist durch die Elektronendichte $n(\vec{r})$, das heißt das Potential $v(\vec{r})$ ist ein Funktional der Dichte: $v = v[n]$. Damit ist aber über die Schrödingergleichung auch die Wellenfunktion Ψ und somit auch der Energieerwartungswert im Grundzustand ein eindeutiges Funktional der Dichte: $E_N = E_N[n]$.

Der Beweis des Theorems beruht auf dem Variationstheorem der Quantenmechanik²⁹ und geht aus von der Annahme, daß das Potential $v(\vec{r})$ nicht eindeutig ist, d.h. es daß es also noch ein weiteres Potential $v'(\vec{r})$ mit $v'(\vec{r}) \neq v(\vec{r}) + \text{const}$ gibt, das zur gleichen Dichte $n(\vec{r})$ führt. Zu diesen Potentialen gehören Grundzustände Ψ und Ψ' mit Energien E und E' . Wegen dem Variationsprinzip ist dies jedoch im Widerspruch zur Tatsache, daß die Grundzustandsenergie minimal und eindeutig ist.

Man definiert nun ein Funktional

$$E_v[n] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \int d^3r \, n(\vec{r}) v(\vec{r}) , \tag{2.12}$$

wobei jetzt das Potential $v(\vec{r})$ und Dichte als unabhängig voneinander betrachtet werden. Außerdem lässt sich der Anteil der klassischen Coulomb-Wechselwirkung explizit angeben, und man erhält die Aufspaltung

$$E_v[n] = G[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r . \tag{2.13}$$

Das Funktional $G[n]$ enthält damit die kinetische Energie, Austausch und Korrelation. Variation der Dichte bei festgehaltener Teilchenzahl N liefert dann als

Minimum genau die Grundzustandsenergie E_N , und die minimalisierende Dichte stimmt mit der Grundzustandsdichte überein. Diese Minimumsbedingung kann mit der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung $N = \int n(\vec{r}) d^3r = \text{const}$, also

$$\delta N = \int d^3r \delta n(\vec{r}) = 0$$

zusammengefaßt werden durch Einführung eines Lagrangemultiplikators μ zu $\delta(E - \mu N) = 0$ oder

$$\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v(\vec{r}) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu. \quad (2.14)$$

Die ersten beiden Terme in Gl. (2.14) ergeben zusammen das elektrostatische oder Hartree-Potential

$$\phi(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}') - n_+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (2.15)$$

Dabei wurde die Quelle des Potentials $v(\vec{r})$ mit $n_+(\vec{r})$ bezeichnet. Der Lagrange-multiplikator μ entspricht dem chemischen Potential.

Der entscheidende Vorteil der Dichte-Funktional-Theorie ist also, daß hier bzgl. einer Dichte $n(\vec{r})$ variiert werden muß, die nur von 3 Ortskoordinaten $\vec{r} = (x, y, z)$ abhängt, während dagegen das Variationsprinzip der Quantenmechanik die Variation nach einer N -Teilchen-Wellenfunktion Ψ erfordert, die von $3N$ Ortskoordinaten $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ abhängt. Da das Funktional $G[n]$ jedoch nicht explizit bekannt ist, hängt die praktische Bedeutung der Dichte-Funktional-Theorie jedoch von geeigneten Näherungen für $G[n]$ ab.

2.2.2. LOKALE-DICHTE-APPROXIMATION UND GRADIENTENENTWICKLUNG

Die Aufgabe, Grundzustandsenergie und -dichte eines N -Elektronensystems zu bestimmen, kann also reduziert werden auf die Minimalisierung eines Funktional der Dichte $n(\vec{r})$. Dieses enthält neben einem Hartree-Term für die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit dem Potential $v(\vec{r})$ ein Funktional G für kinetische Energie, Austausch und Korrelation. Das verbleibende Problem ist die Bestimmung dieses Funktional für ein wechselwirkendes Elektronengas. Hohenberg und Kohn untersuchen die beiden Grenzfälle einer nahezu konstanten Dichte $n(\vec{r}) = \bar{n} + \Delta n(\vec{r})$, bei der die Änderung Δn klein

ist im Vergleich zur mittleren Dichte $\bar{n}$ und sich im Mittel aufhebt, und einer langsam variierender Dichte, bei der die Variation jedoch insgesamt groß sein darf. Für unsere Ausführungen ist lediglich der zweite Grenzfall von Interesse.

Wir betrachten also eine Dichte $n(\vec{r})$, die auf Entfernungen der Größenordnung einer Fermiwellenlänge λ_F langsam variiert. Das Funktional $G[n]$ kann dann in eine Reihe von Dichte-Gradienten entwickelt werden:

$$G[n] = \int d^3r \left[g_0(n(\vec{r})) + g_2(n(\vec{r})) |\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2 + \dots \right] \quad (2.16)$$

Aus Symmetriegründen verschwindet der erste Term dieser Entwicklung. Die Vernachlässigung aller Gradientenkorrekturen im Funktional $G[n]$ wird als "Lokale-Dichte-Näherung" (LDA - local density approximation) bezeichnet.

Der nullte Term dieser Entwicklung stellt die mittlere Energiedichte (ohne elektrostatische Anteile) eines homogenen Elektronengases dar, die bereits im letzten Abschnitt besprochen wurde. Mit der Aufspaltung

$$g_0(n) = \left(t(n) + \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n) \right) n \quad (2.17)$$

erhält man aus der Hartree-Fock-Theorie des freien Elektronengases (vgl. Abschnitt 2.1.4) und mit der Wigner-Parametrisierung für die Korrelationsenergie

$$t(n) + \epsilon_{xc}(n) = \frac{3}{10} \left(3\pi^2 n \right)^{2/3} - \frac{3}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} - \frac{0.44}{r_s(n) + 7.8}. \quad (2.18)$$

Dabei ist $r_s(n)$ der lokale Wigner-Seitz-Radius (2.2) für die Dichte $n(\vec{r})$. Für die Korrelationsenergie wurden in der Literatur eine Reihe anderer Parametrisierungen vorgeschlagen, von denen hier nur diejenige von Gunnarson und Lundqvist^{33,34} erwähnt sei:

$$\epsilon_c(n) = -0.0666 G\left(\frac{r_s(n)}{11.4}\right) \quad \text{mit} \quad G(x) = \frac{1}{2} \left[(1+x^3) \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right]. \quad (2.19)$$

Um den ersten nichtverschwindenden Beitrag $g_2(n)$ der Gradientenentwicklung des Funktionals $G[n]$ zu bestimmen, untersucht man den Response eines homogenen Systems auf eine langwellige Störung. Dazu betrachtet man die Thomas-Fermi-Gleichung³⁵ (vgl. auch Abschnitt 2.2.3), die man um den Beitrag des Korrekturterms $g_2(n)$ erweitert. Dabei setzt sich das Potential aus einem externen

Potential und einem induzierten Potential zusammen. Für kleine Störungen kann man die Thomas-Fermi-Gleichung entwickeln und sich auf den linearen Term beschränken. Eliminiert man mit Hilfe der Poisson-Gleichung das induzierte Potential, so erhält man nach Fouriertransformation den Quotienten aus externem Potential und gesamten Potential, also die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(k)$. Vergleich mit der statischen Lindhard-Dielektrizitätskonstante²⁸ für Temperatur $T = 0$ liefert dann die Gradienten-Korrektur zur kinetischen Energie

$$t_2(n) = \frac{1}{72} \left(\frac{\vec{\nabla} n}{n} \right)^2. \quad (2.20)$$

Analog können auch Gradientenkorrekturen für Austausch und Korrelation sowie höhere Terme der Gradientenentwicklung bestimmt werden. Für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen berücksichtigen Ma und Sahni^{36,37} auch den zweiten nichtverschwindenden Term der Gradientenentwicklung der kinetischen Energie^{38,39}

$$t_4(n) = \frac{1}{540 (3\pi n(\vec{r}))^{2/3}} \left[\left(\frac{\vec{\nabla}^2 n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\vec{\nabla}^2 n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right) \left(\frac{\vec{\nabla} n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\vec{\nabla} n(\vec{r})}{n(\vec{r})} \right)^4 \right]. \quad (2.21)$$

Eine kurze Diskussion über die Berechtigung der Lokalen-Dichte-Näherung für die Berechnung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen findet man in Abschnitt 3.1.

2.2.3. THOMAS-FERMI-THEORIE UND ERWEITERUNGEN

Die Thomas-Fermi-Methode ergibt sich aus dem einfachst möglichen Ansatz für das Funktional $G[n]$, d.h. man berücksichtigt in der Energiedichte (2.18) nur den ersten Term für die kinetische Energie des homogenen Elektronengases (2.3) und vernachlässigt Austausch und Korrelation sowie alle Gradientenkorrekturen. Dann erhält man für die Minimumsgleichung (2.14)

$$\phi(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left(3\pi^2 n(\vec{r}) \right)^{2/3} = \mu. \quad (2.22)$$

Zusammen mit der Poissongleichung für das Potential ϕ ergibt sich daraus die Thomas-Fermi-Differentialgleichung

$$\bar{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) = -4\pi \left[\frac{2^{3/2}}{3\pi^2} (\mu - \phi(\vec{r}))^{3/2} - n_+(\vec{r}) \right].$$

Berücksichtigt man zusätzlich noch die nullten Terme der Gradientenentwicklung von Austausch bzw. von Austausch und Korrelation, so führt dies zur Thomas-Fermi-Dirac- bzw. Thomas-Fermi-Dirac-Gombas-Theorie.

2.2.4. KOHN-SHAM-GLEICHUNGEN

In der Formulierung der Dichte-Funktional-Theorie nach Kohn und Sham⁶ wird das Problem der Bestimmung und Minimalisierung eines Energie-Funktionalis übergeführt in einen Satz von Einteilchen-Schrödingergleichungen, deren selbst-konsistente Lösungen die Grundzustandsdichte und -energie eines wechselwirkenden Elektronengases liefert.

Dazu soll zuerst ein System von N nichtwechselwirkenden Teilchen in einem statischen externen Potential betrachtet werden. Das Funktional $G[n]$ enthält dann nur noch einen Term für die kinetische Energie, so daß die Extremalbedingung (2.14) übergeht in

$$v(\vec{r}) + \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu_0. \quad (2.23)$$

Im wechselwirkungsfreiem Fall kann jedoch die Dichte exakt auch durch Lösung von Einteilchen-Schrödingergleichungen

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = e \psi(\vec{r}) \quad (2.24)$$

und Summation der Quadrate aller besetzten Einteilchen-Wellenfunktionen bestimmt werden

$$n(\vec{r}) = \sum_{occ} |\psi(\vec{r})|^2. \quad (2.25)$$

Im Fall von wechselwirkenden Elektronen wird das Funktional $G[n]$ aufgespalten in das Funktional $T_0[n]$ der kinetischen Energie nichtwechselwirkender Elektronen und das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n]$, so daß die Extremalbedingung (2.14) lautet

$$\phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu. \quad (2.26)$$

Dies ist formal identisch zur Extremalbedingung für das nichtwechselwirkende Elektronengas, wenn man statt des externen Potentials ein effektives Potential definiert gemäß

$$v_{eff}[n; \vec{r}] \equiv \phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.27)$$

Wegen (2.15) ist hier das externe Potential in ϕ enthalten. Somit bekommt man also eine selbstkonsistente Dichte $n(\vec{r})$ durch Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}[n; \vec{r}] \right\} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (2.28)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{occ} |\Psi(\vec{r})|^2. \quad (2.29)$$

Benutzt man für Austausch und Korrelation wieder die lokale Dichte Näherung (2.17), so ist der XC-Anteil des effektiven Potentials gegeben durch

$$\begin{aligned} v_{xc}(\vec{r}) &\equiv \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n; \vec{r}] \\ &\approx \frac{\delta}{\delta n} \int d^3 r \, n(\vec{r}) \, \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \\ &= \frac{d}{dn} \left(n(\vec{r}) \, \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Im Vergleich zur Hartree-Fock-Theorie sind einige Unterschiede festzustellen. Beide Methoden beruhen zwar auf dem Variationsprinzip der Quantenmechanik. Die HF-Theorie geht aus von einem expliziten Ansatz für eine Vielteilchen-Wellenfunktion in Form einer Slater-Determinante, die dem Fermi-Charakter der Elektronen Rechnung trägt. Die in der HF-Gleichung für die Einteilchen-Wellenfunktionen ψ_i auftretenden Lagrangeparameter E_i können dabei entsprechend dem Koopman-Theorem als Einteilchen-Energien interpretiert werden. Dagegen haben die Wellenfunktionen Ψ und Eigenwerte E der Kohn-Sham-Gleichungen keine direkte physikalische Bedeutung, insbesondere ist eine Übertragung des Koopman-Theorems auf die Dichte-Funktional-Theorie und eine Interpretation der E als Einteilchen-Energien nicht direkt möglich².

Die HF- und Dichte-Funktional-Theorie unterscheiden sich darüberhinaus durch die Definition der Austausch- und Korrelationsenergie E_{xc} . Der Austausch-Term in der HF-Gleichung ist dabei für jedes Elektron verschieden, erst im Ansatz von Slater wird durch Mittelung ein für alle Elektronen wirksames Austausch-Potential eingeführt. Die Korrelationsenergie wird in die HF-Theorie nicht berücksichtigt.

2.3. DICHTE-FUNKTIONAL-THEORIE VON METALLOBERFLÄCHEN

Nach der Einführung in die allgemeinen Grundlagen des Dichte-Funktional-Formalismus im letzten Abschnitt beschreiben wir nun deren Anwendung auf die Untersuchung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen^{19,40,32}. Wir diskutieren Elektronendichte, Potentiale und Wellenfunktionen einschließlich der Randbedingungen sowie die Kohn-Sham-Gleichungen, und führen zwei für die Charakterisierung von Metalloberflächen wesentliche Parameter, die Austrittsarbeit Φ und die Oberflächenenergie E_s , ein. Wir betrachten dabei zuerst Oberflächen in Abwesenheit externer Felder und geben erst im nächsten Abschnitt die bei externen Feldern notwendigen Modifikationen an. Einen Überblick über einige Aspekte bisheriger Rechnungen bringen wir zu Beginn des nächsten Kapitels.

2.3.1. JELLIUM-MODELL UND ELEKTRONENDICHTE

Bei der Untersuchung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie geht man entsprechend den Ausführungen von Abschnitt 2.1.1 zweckmäßigerweise aus vom sogenannten Jellium-Modell. Man erhält damit vollkommene Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche und reduziert dadurch die Lösung der Poisson- und Schrödingergleichung auf ein eindimensionales Problem. Die Dichte des ionischen Gitterhintergrunds wird also ersetzt durch eine konstante, an der Oberfläche (willkürlich $z = 0$ gesetzt) abgeschnittene Ladungsdichte

$$n_+(\vec{r}) = \bar{n} \theta(z) \quad (2.31)$$

Hierbei ist $\bar{n}$ die mittlere Ionendichte im Festkörper, die wegen der Ladungsneutralität mit der mittleren Elektronendichte übereinstimmen muß. $\theta(z)$ ist die Heaviside-Stufenfunktion mit $\theta(z) = 0$ für $z < 0$ und $\theta(z) = 1$ für $z > 0$.

Wegen der Translationssymmetrie in (x, y) -Richtung wird auch die Elektronendichte rein z -abhängig: $n(\vec{r}) = n(z)$. Tief im Vakuum fällt die Elektronendichte exponentiell gegen 0 ab, tief im Metall strebt sie gegen die Dichte des ionischen Hintergrunds

$$n(z) \rightarrow \begin{cases} 0 \\ \bar{n} \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z \rightarrow -\infty \\ z \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (2.32)$$

Bei Abwesenheit externer Felder muß außerdem das System neutral sein, d.h. für die Gesamtladung muß gelten

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (n(z) - n_+(z)) dz = 0. \quad (2.33)$$

Zur Charakterisierung der mittleren Elektronendichte im Metall wird im folgenden meist der Wigner-Seitz-Radius r_s , (2.2), benutzt. Typische Werte für einfache Metalle findet man in Tab. 1.

2.3.2. ELEKTROSTATISCHES POTENTIAL

Wegen der Translationssymmetrie in der (x, y) -Ebene erhält man das elektrostatische (Hartree-) Potential durch Lösung der eindimensionalen Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2}{dz^2} \phi(z) = -4\pi (n(z) - n_+(z)) \quad (2.34)$$

Zweimalige Integration ergibt mit Integrationskonstanten $\phi(z_2)$ und $\phi'(z_1)$

$$\begin{aligned} \phi(z) - \phi(z_2) &= \int_{z_2}^z dz' \left[\phi'(z_1) - 4\pi \int_{z_1}^{z'} dz'' (n(z'') - n_+(z'')) \right] \\ &= (z - z_2) \phi'(z_1) - 4\pi \int_{z_2}^z dz' \int_{z_1}^{z'} dz'' (n(z'') - n_+(z'')) \end{aligned}$$

Für ein neutrales System muß das Potential für $z \rightarrow \pm\infty$ konstant sein (kein elektrisches Feld), d.h. der Term proportional z muß verschwinden. Wählt man außerdem $z_1 = z_2 = -\infty$, so erhält man mit partieller Integration

$$\begin{aligned} \phi(z) &= \phi(-\infty) - 4\pi \int_{-\infty}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} dz'' (n(z'') - n_+(z'')) \\ &= \phi(-\infty) - 4\pi \int_{-\infty}^z dz' (z - z') (n(z') - n_+(z')). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Die Wahl des Bezugspunkt $z_1 = z_2 = +\infty$ hätte geliefert

$$\begin{aligned} \phi(z) &= \phi(+\infty) - 4\pi \int_z^{+\infty} dz' \int_{z'}^{+\infty} dz'' (n(z'') - n_+(z'')) \\ &= \phi(+\infty) + 4\pi \int_z^{+\infty} dz' (z - z') (n(z') - n_+(z')). \end{aligned} \quad (2.35')$$

Die elektrostatische Potentialdifferenz ist definiert durch

$$\begin{aligned} \Delta\phi &\equiv \phi(+\infty) - \phi(-\infty) \\ &= 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} z (n(z) - n_+(z)) dz. \end{aligned} \quad (2.36)$$

2.3.3. EFFEKTIVES POTENTIAL

Im Jellium-Modell ist das effektive Potential mit der lokalen Dichte Näherung für XC gegeben durch

$$v_{eff}[n; z] \equiv \phi(z) + v_{xc}(n(z))$$

Im Vakuum verschwindet sowohl das Austausch- als auch das Korrelationspotential, so daß

$$v_{eff}[0; -\infty] = \phi(-\infty) . \quad (2.37)$$

Tief im Metall nimmt die Elektronendichte den Wert der mittleren Elektronendichte im Metall an, d.h.

$$v_{eff}[\bar{n}; \infty] = \phi(+\infty) + v_{xc}(\bar{n}) .$$

Der asymptotische Wert des effektiven Potentials kann andererseits auch mit Hilfe der Minimalisierungsbedingung (2.14) ermittelt werden, da deren rechte Seite unabhängig vom Ort ist,

$$\frac{\delta T}{\delta n} + v_{eff}[n; z] = \mu .$$

Wegen $\delta T / \delta \bar{n} = \frac{1}{2} k_F^2$ ergibt dies

$$v_{eff}[\bar{n}; +\infty] = \mu - \epsilon_F \quad (2.38)$$

oder für das asymptotische Coulombpotential im Metall

$$\phi(+\infty) = \mu - \epsilon_F - v_{xc}(\bar{n}) . \quad (2.39)$$

2.3.4. AUSTRITTSARBEIT

Die Austrittsarbeit ist definiert als die minimale Arbeit, um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen, d.h. diejenige Energie, die benötigt wird, um ein Elektron im Fermi-Niveau innerhalb des Metalls ins Vakuum mit verschwindender kinetischer Energie zu bringen. Bezeichnet man mit $E_J(N)$ und $E_J(N-1)$ die Energie des Systems vor bzw. nach Entfernung des Elektrons (der ionische Hintergrund bleibt unverändert), so gilt also

$$\Phi = E_J(N-1) + \phi(-\infty) - E_J(N)$$

Die Energiedifferenz $E_J(N-1) - E_J(N)$ entspricht dem chemische Potential μ , für das man die Minimumsbedingung (2.14) benützen kann

$$\Phi = \phi(-\infty) - \mu = \phi(-\infty) - \left(\phi(+\infty) + \epsilon_F + v_{xc}(\bar{n}) \right)$$

oder

$$\Phi = -\epsilon_F - v_{xc}(\bar{n}) - \Delta\phi. \quad (2.40)$$

2.3.5. WELLENFUNKTIONEN UND ELEKTRONENDICHTE

Wegen der Translationssymmetrie in der (x,y) -Ebene parallel zur Oberfläche und der daraus resultierenden reinen z -Abhängigkeit des effektiven Potentials separieren die Wellenfunktionen gemäß

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \psi_{k_z}(z). \quad (2.41)$$

Hierbei ist $\vec{x}_{\parallel} = (x, y)$ die Projektion des Ortsvektors auf die Oberflächenebene und entsprechend $\vec{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$ der Vektor des Parallelimpulses. Damit vereinfacht sich die Kohn-Sham-Schrödingergleichung (2.28) auf eine gewöhnliche Differentialgleichung. Wählt man den Energienullpunkt derart, daß $E_{\vec{k}} = \frac{1}{2}(\vec{k}_{\parallel}^2 + k_z^2) - \epsilon_F$, und $v_{eff}[\bar{n}; +\infty] = -\epsilon_F$, so findet man

$$\left\{ -\frac{d^2}{dz^2} + 2v_{eff}[n; z] \right\} \psi_{k_z}(z) = (k_z^2 - k_F^2) \psi_{k_z}(z). \quad (2.42)$$

Für die Lösung der Schrödingergleichung (2.42) müssen noch die Randbedingungen, denen die Wellenfunktionen genügen sollen, angegeben werden.

Tief im Metall nimmt das effektive Potential einen konstanten Wert $-\epsilon_F$ an und die Wellenfunktionen genügen also der Schrödingergleichung freier Elektronen, die in der Tat zu ebenen Wellen führt. Setzt man die Amplitude auf 1 und berücksichtigt eine Phasenverschiebung, so erhält man

$$\psi_{k_z}(z) = \sin(k_z z - \gamma(k_z)) \quad \text{für } z \rightarrow +\infty. \quad (2.43)$$

Mit der getroffenen Wahl des Potentialbezugspunkts folgt $v_{eff}(-\infty) = \Phi$. Da die Austrittsarbeit notwendigerweise positiv ist - andernfalls würden die Elektronen von selbst das Metall verlassen - und andererseits die besetzten Zustände durch $k \leq k_F$ charakterisiert sind, ist folglich der Eigenwert

$$\frac{1}{2}\kappa^2 \equiv \epsilon_F + v_{eff}(-\infty) - \frac{1}{2}k_z^2$$

auf der rechten Seite der Schrödingergleichung im Vakuum positiv, so daß sich im Vakuum exponentielle Lösungen $e^{\pm \kappa z}$ ergeben. Physikalisch ist nur die im Vakuum abfallende Lösung sinnvoll, also

$$\psi_{k_z}(z) \sim e^{+\kappa z} \quad \text{für } z \rightarrow -\infty. \quad (2.44)$$

Diese diskutierten Randbedingungen unabhängig von der Dichte-Funktional-Theorie und also bei jeder quantenmechanischen Betrachtung gültig.

Gemäß Gl. (2.41) sind also die Elektronenzustände durch ihren Wellenvektor $\vec{k} = (\vec{k}_{\parallel}, k_z)$ charakterisiert. Für ein halbumendliches Metall bilden diese ein Kontinuum mit $-\infty < k_x, k_y < +\infty$ und $0 < k_z < +\infty$, so daß bei der Berechnung der Dichte nach der zweiten Kohn-Sham-Gleichung (2.29) die Summation in eine Integration übergeht. Die Integration über die $\vec{k}_{\parallel}$ liefert dann, wie zu erwarten, wieder eine rein z -abhängige Elektronendichte

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk_z (k_F^2 - k_z^2) |\psi_{k_z}(z)|^2. \quad (2.45)$$

Dabei wurde ein Faktor 2 für die beiden Spinzustände berücksichtigt. Es sei bereits an dieser Stelle erwähnt, daß Gl. (2.45) tief im Metall für die Elektronendichte zu Friedelozillationen der Form $\cos 2(k_F z - \gamma)/z^2$ um die mittlere Elektronendichte führt.

2.3.6. ZUSAMMENFASSUNG: KOHN-SHAM-GLEICHUNGEN

Das Problem der Kohn-Sham-Methode ist also die selbstkonsistente Bestimmung einer Elektronendichte $n(z)$. Ausgehend von einer Dichte $n_1(z)$ gelangt man über Poisson- und Schrödingergleichung zu einer neuen Dichte $n_2(z)$ (wir lassen von nun an bei der Komponente k_z des Wellenvektor parallel zur Oberflächennormale den Index z weg)

$$\phi(z) = \phi(-\infty) - 4\pi \int_{-\infty}^z dz' (z - z') \left(n_1(z') - n_+(z') \right)$$

$$v_{eff}[n_1; z] = \phi(z) + v_{xc}(n_1(z))$$

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} + 2v_{eff}[n_1; z] \right\} \psi_k(z) = (k_F^2 - k^2) \psi_k(\vec{r})$$

$$n_2(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) |\psi_k(z)|^2$$

oder in symbolischer Schreibweise $n_2(z) = F[n_1(z)]$. Ziel der Kohn-Sham-Gleichungen ist also eine Dichte $n(z)$, die die Selbstkonsistenzbedingung

$$n(z) = F[n(z)] . \quad (2.46)$$

erfüllt. Es muß jedoch betont werden, daß eine perfekte Selbstkonsistenz entsprechend Gl. (2.46) nicht erreicht werden kann, da die Genauigkeit der iterativen Lösung letztendlich durch die Genauigkeit der benutzten numerischen Verfahren beschränkt wird. Einige Überlegungen zur hier benötigten Konvergenz geben wir in Abschnitt 2.8.2.

2.3.7. OBERFLÄCHENENERGIE

Neben der Austrittsarbeit ist die Oberflächenenergie E_s , d.h. die zur Bildung einer (neuen) Oberfläche benötigte Energie pro Flächeneinheit, eine weitere Größe zur Charakterisierung der freien Oberfläche. Betrachtet man einen Kristall der Gesamtenergie E und spaltet diesen in zwei identische Teile mit einer Gesamtenergie von jeweils E' und neuer Oberfläche A , so gilt

$$E_s = \frac{1}{2A} (2E' - E) .$$

In Abschnitt 2.1 wurde die Gesamtenergie eines Elektronensystems, das sich in einem externen Potential $v(\vec{r})$ bewegt, diskutiert. Dieses äußere Potential wird verursacht durch den ionischen Hintergrund. Für die Gesamtenergie des Systems erhält man bei Berücksichtigung des ionischen Hintergrunds,

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \frac{1}{2} \int \frac{[n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})] \times [n(\vec{r}') - n_+(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[n] \\ &= \frac{1}{2} \int \phi(\vec{r}) (n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})) d^3r + G[n] . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Andererseits wurde im Zusammenhang mit LDA die mittlere Energiedichte eines homogenen Elektronensystems diskutiert (für ein homogenes System ist dies exakt)

$$G[n] = \int g_0(n) d^3r = \int n \tilde{\epsilon}(n) d^3r .$$

Da in einem homogenen System die elektrostatische Energie verschwindet, erhält man die Oberflächenenergie des halbumendlichen Jellium-Metalls, indem man von

(2.47) die Gesamtenergie des halbumendlichen homogenen Elektronensystems subtrahiert:

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(z) \left(n(z) - \bar{n}\theta(z) \right) dz + \int_{-\infty}^{+\infty} \left(n(z)\epsilon(n(z)) - \bar{n}\epsilon(\bar{n})\theta(z) \right) dz . \quad (2.48)$$

2.4. OBERFLÄCHEN IN GEGENWART STATISCHER EXTERNER FELDER

Da wir in den bisherigen Abschnitten eine Oberfläche in Abwesenheit externer Felder vorausgesetzt haben, aber an dem Response der Elektronen auf eine Störung durch ein äußeres Feld interessiert sind, besprechen wir hier kurz die nötigen Modifikationen. Wir betrachten zunächst ein konstantes elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche (z.B. das Feld einer homogen geladenen Kondensatorplatte) und anschließend das Feld einer beliebigen externen Ladungsverteilung.

2.4.1. KONSTANTES, STATISCHES ELEKTRISCHES FELD SENKRECHT ZUR OBERFLÄCHE

Wir betrachten also ein System von Elektronen an der Oberfläche eines halbumendlichen Jelliummetalls, welches nunmehr durch das elektrische Feld einer homogen geladenen, in (x, y) -Richtung unendlich ausgedehnten Platte bei $z = -d \ll 0$ gestört ist. Nach dem Gauß'schen Satz der Elektrostatik entspricht einer homogen geladenen Platte der Flächenladungsdichte $e\sigma_{ext}$ ein konstantes elektrisches Feld parallel zur Plattennormale, also

$$\vec{E}_{ext} = (0, 0, E_{ext}) \quad \text{mit} \quad E_{ext} = \mp 2\pi e \sigma_{ext} \quad \text{für} \quad z \gtrless -d .$$

Im Fall eines idealen Leiters wird dieses elektrische Feld im Metall perfekt abgeschirmt, indem sich an der Oberfläche des Metalls eine induzierte, entgegengesetzt geladene Ladungsschicht bildet, also $\sigma = -\sigma_{ext}$, die ihrerseits ebenfalls einem elektrisches Feld $\vec{E}_{ind} = \mp 2\pi e \sigma \vec{e}_z$ für $z \gtrless 0$ entspricht, so daß also im Inneren des Metalls das gesamte elektrische Feld verschwindet, während es sich im Zwischenraum zwischen der externen Ladungsschicht und der Jelliumoberfläche zu einem totalen Feld $E = 4\pi e \sigma$ addiert. Bezeichnet man die durch ein äußeres Feld $E_{ext} = -2\pi e \sigma_{ext} = +2\pi e \sigma$ gestörte Elektronendichte mit n_σ , so ist die induzierte Dichte definiert durch

$$n_\sigma^{ind}(z) \equiv n_\sigma(z) - n_0(z) , \quad \rho_{ind} = -en_{ind} . \quad (2.49)$$

Für die induzierte Oberflächenladung erhält man also

$$\int n_{\sigma}^{ind}(z) dz = \sigma . \quad (2.50)$$

Wegen der Neutralität der ungestörten Ladungsdichte ist dies gleichbedeutend mit

$$\int \left(n_{\sigma}(z) - n_{+}(z) \right) dz = \sigma . \quad (2.50')$$

In der klassischen Lehrbuchtheorie³ ist die induzierte Ladungsdichte singulär an der Oberfläche

$$n_{\sigma}^{ind}(z) = \sigma \delta(z) . \quad (2.51)$$

Eine mikroskopische Betrachtung, wie sie im Rahmen des Dichte-Funktional-Formalismus zuerst von Lang und Kohn¹⁰ für den linearen Response vorgenommen wurde, zeigt jedoch, daß diese singuläre Dichte über einen Bereich von einiger Angström verbreitert ist. Insbesondere liegt der Schwerpunkt der induzierten Dichte nicht mehr an der Jelliumkante. Wegen der vollständigen Abschirmung des elektrischen Feldes im Metall erwartet man dort wie im Fall der ungestörten Oberfläche ebenfalls sinus-förmige Wellenfunktionen, allerdings mit veränderten Phasen, so daß auch die gestörte Elektronendichte Friedeloszillationen der Form $\cos 2(k_F z - \gamma_F)/z^2$ aufweist. Dies führt auch für die induzierte Dichte zu quadratisch mit z abfallenden Oszillationen.

2.4.2. BELIEBIGES STATISCHES EXTERNES ELEKTRISCHES FELD

Auch bei beliebiger externer Ladungsverteilung ist wegen der Translationssymmetrie der ebenen Metalloberfläche in $\vec{x}_{\parallel} = (x, y)$ eine zweidimensionale Fouriertransformation wichtiger Größen wie Elektronendichte und Potentiale sinnvoll. Eine derartige Fouriertransformation wurde im Grunde bereits in den letzten Abschnitten benutzt, in denen die Unabhängigkeit der Dichten und Potentiale von $\vec{x}_{\parallel} = (x, y)$ zugrundegelegt wurde. In diesem Abschnitt diskutieren wir kurz die allgemeinen Zusammenhänge.

Allgemein definiert man also für eine Größe $f(\vec{r})$ deren Fouriertransformation sowie deren Umkehrung durch

$$f(\vec{r}) = \int d^2 \vec{q}_{\parallel} f(\vec{q}_{\parallel}, z) e^{i \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel}} \quad \text{und} \quad f(\vec{q}_{\parallel}, z) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2 \vec{x}_{\parallel} f(\vec{r}) e^{-i \vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel}} . \quad (2.52)$$

Betrachtet man nun die zweidimensionale Fouriertransformation einer Dichte $n(\vec{r})$ und des dazugehörigen Potentials $\phi(\vec{r})$, das sich aus der Lösung der Poisson-Gleichung $\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r})$ ergibt, so wird diese übergeführt in

$$\left(-\vec{q}_{\parallel}^2 + \frac{d^2}{dz^2}\right) \phi(\vec{q}_{\parallel}, z) = -4\pi n(\vec{q}_{\parallel}, z). \quad (2.53)$$

Integration dieser Gleichung ergibt

$$\phi(\vec{q}_{\parallel}, z) = \begin{cases} -2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' |z - z'| n(0, z') \\ \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz' e^{-q_{\parallel}|z-z'|} n(\vec{q}_{\parallel}, z') \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} \vec{q}_{\parallel} = 0 \\ \vec{q}_{\parallel} \neq 0. \end{cases} \quad (2.54)$$

Im Fall einer neutralen Ladungsverteilung $\int n(0, z) dz = 0$ ist (2.54) für $\vec{q}_{\parallel} = 0$ identisch zu Gl. (2.35).

Eine besonders einfache Abhängigkeit des Potentials von z erhält man, wenn man eine auf ein bestimmtes Gebiet lokalisierte Dichte betrachtet und sich nur für das Potential außerhalb dieses Gebiets interessiert. Betrachtet man also beispielsweise eine Ladungsverteilung ρ_{ext} , deren Quelle tief im Vakuum lokalisiert ist, d.h.

$$\rho_{ext}(\vec{r}) = 0 \quad \text{für} \quad z > -d, \quad d \gg 0.$$

so trägt bei der Integration in Gl. (2.54) nur der Bereich $-\infty < z' < -d$ bei, und für $z > -d$ erhält man

$$\phi_{ext}(\vec{q}_{\parallel}, z) = \begin{cases} -2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' (z - z') \rho_{ext}(0, z') \\ \frac{2\pi}{q_{\parallel}} e^{-q_{\parallel}z} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dz' e^{+q_{\parallel}z'} \rho_{ext}(\vec{q}_{\parallel}, z') \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} \vec{q}_{\parallel} = 0 \\ \vec{q}_{\parallel} \neq 0. \end{cases} \quad (2.55)$$

Somit ist also das externe Potential für endliche Fourierkomponenten gegeben durch $\frac{2\pi}{q_{\parallel}} e^{-q_{\parallel}z}$ sowie einen allein von der Geometrie der externen Ladungsverteilung abhängigen Faktor $\tilde{\phi}_{ext}(\vec{q}_{\parallel})$. Eine ausführliche Diskussion der Potentiale für endliche Wellenvektoren $\vec{q}_{\parallel}$ folgt in Kapitel 5.

Die $\vec{q}_{\parallel} = 0$ -Komponente des externen Potentials ist offensichtlich linear in z , wobei der Proportionalitätsfaktor im wesentlichen bestimmt wird durch die externe Ladung, und die additive Konstante durch den Ladungsschwerpunkt gegeben

ist. Für eine Punktladung Q im Punkt $\vec{r}' = (0, -d)$ mit $d > 0$ erhält man beispielsweise $\phi_{ext}(0, z) = -\frac{Q}{2\pi}(z+d)$, zu vergleichen mit $\phi_{ext}(\vec{q}_{\parallel}, z) \sim e^{-q_{\parallel}(z+d)}/q_{\parallel}$ für endliche $\vec{q}_{\parallel}$.

Für eine homogen geladene Platte mit $\rho_{ext}(0, z) = \sigma_{ext} \delta(z+d)$ ergibt sich

$$\phi_{ext}(0, z) = -2\pi\sigma_{ext}(z+d),$$

während die Fourierkoeffizienten für $\vec{q}_{\parallel} \neq 0$ alle verschwinden. Die Erweiterung auf die im letzten Abschnitt dargelegte Problematik ergibt sich damit sofort. Die induzierte Oberflächenladung σ führt zu einem induziertem Potential, das im Vakuum durch $\phi_{ind} = +2\pi\sigma z$ bestimmt ist, wobei die additive Konstante hier nicht berücksichtigt wurde. Im Bereich zwischen der homogen geladenen Platte der externen Ladungsverteilung und der induzierten Ladungsverteilung an der Metalloberfläche ergibt dies also ein Potential $\phi(z) = 4\pi\sigma z$. Da das ungestörte Coulombpotential im Vakuum konstant ist, ist also die Steigung des Gesamtpotentials $\phi = \phi_0 + \phi_{ext} + \phi_{ind}$ allein bestimmt durch die induzierte Oberflächenladung σ . Bei der Integration der Poissonsgleichung muß dies in den Randbedingungen entsprechend berücksichtigt werden.

2.5. EINFACHE QUANTENMECHANISCHE MODELLE

Für eine realistische Beschreibung von Oberflächen ist eine quantenmechanische Betrachtungsweise erforderlich. Als einfaches Modell einer Metalloberfläche diskutieren wir hier eine rechteckige Potentialbarriere, zunächst für eine unendlich hohe Stufe. Im Rahmen dieser Arbeit sind diese Modelle v.a. für einen Test der numerischen Rechnungen bzw. für einen Vergleich mit den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnungen von Interesse und veranschaulichen außerdem einige der bisher eingeführten Konzepte.

2.5.1. UNENDLICH HOHE POTENTIALBARRIERE

Das Modell einer unendlich hohen Potentialbarriere (infinite barrier model, IBM) gestattet die einfachste quantenmechanische Betrachtung des Oberflächenproblems. Es ist definiert durch ein Potential

$$v(z) = \begin{cases} +\infty \\ -\epsilon_F \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < z_{IB} \\ z > z_{IB} \end{cases} \quad (2.56)$$

Damit verbunden sind also Wellenfunktionen und Phasen

$$\psi_k(z) = \sin(kz - \gamma(k)) \theta(z - z_{IB}) , \quad \gamma(k) = kz_{IB} . \quad (2.57)$$

Berücksichtigt man zusätzlich in einem dreidimensionalen IBM eine (x, y) -Abhängigkeit der Wellenfunktionen entsprechend Gl. (2.41), so erhält man mit Gl. (2.45) für die Elektronendichte

$$n(z) = \bar{n} \left[1 + 3 \left(\frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{4(k_F z - \gamma_F)^2} - \frac{\sin 2(k_F z - \gamma_F)}{8(k_F z - \gamma_F)^3} \right) \right] \theta(z - z_{IB}) . \quad (2.58)$$

Die Forderung nach Ladungsneutralität liefert mit einer im Ursprung gelegenen Jelliumkante die Position der Potentialbarriere und die Phasen

$$z_{IB} = -3\pi/8k_F \quad (2.59)$$

$$\gamma(k) = \frac{k}{k_F} \gamma_F , \quad \gamma_F = -\frac{3\pi}{8} . \quad (2.60)$$

Obwohl das IBM nur ein sehr vereinfachtes Modell der Oberfläche darstellt, besitzt es in der Theorie der Metalloberflächen doch eine große Bedeutung, da es als einziges quantenmechanisches Modell eine weitgehend analytische Behandlung des Responseverhaltens gestörter Oberflächen gestattet. Insbesondere ermöglicht es eine explizite, analytische Darstellung der in Kapitel 4 eingeführten nichtabgeschirmten Suszeptibilität und deren frequenz- und $\tilde{q}_{||}$ -abhängigen Verallgemeinerungen.

2.5.2. ENDLICH HOHE POTENTIALBARRIERE

Eine unendlich hohe Potentialbarriere liefert offensichtlich nur eine sehr grobe Beschreibung der Oberfläche und wir betrachten daher jetzt ein Potential mit einer endlichen Stufe (finite barrier model, FBM)

$$v(z) = \begin{cases} V_0 \\ -\epsilon_F \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < z_{FB} \\ z > z_{FB} \end{cases} . \quad (2.61)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung führt dann für $-\epsilon_F < \epsilon < V_0$ zu einer exponentiell abfallenden Lösung im Vakuum und einer oszillierenden Lösung im Metall, mit $\kappa = \sqrt{2(\epsilon_F + V_0 - \epsilon)}$ also zu

$$\psi(z) = \begin{cases} A_k e^{\kappa z} \\ \sin(kz - \gamma(k)) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < z_{FB} \\ z > z_{FB} \end{cases} . \quad (2.62)$$

Die Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer (logarithmischen) Ableitung bestimmt die Amplitude A und die Phase $\gamma(k)$

$$A_k = e^{-\kappa z_{FB}} \frac{k}{\sqrt{2(\epsilon_F + V_0)}} , \quad (2.63)$$

$$\gamma(k) = k z_{FB} - \arctan \frac{k}{\kappa} .$$

Die Phasenverschiebung ist also eindeutig verknüpft mit dem Potential und wächst monoton mit zunehmender Energie.

r_s	$z_{IB} = -3\pi/8k_F$	$z_{FB}(V_0 = \Phi_{LK})$	$z_{FB}(V_0 = \frac{1}{2}\Phi_{LK})$
2	-1.228	-0.220	-0.131
3	-1.842	-0.501	-0.318
4	-2.455	-0.883	-0.596
5	-3.069	-1.290	-0.908

Tab. 2: Position der Potentialstufe im Modell der rechteckigen Potentialbarriere (IBM, FBM) (in a.u.)

Die Position des Potentialsprungs z_{FB} ist wiederum durch die Forderung nach Ladungsneutralität bestimmt. Da die k -Integration in (2.45) zur Berechnung der Elektronendichte $n(z)$ jedoch nicht analytisch durchführbar ist, muß auch z_{FB} numerisch bestimmt werden. Wie die Phasen und Amplituden hängt dabei auch z_{FB} von der Höhe der Potentialstufe ab. In Tab. 2 vergleichen wir die Position der Potentialstufe relativ zur Jelliumkante für zwei verschiedene Potentialbarrieren $V_0 = \Phi_{LK}$ und $V_0 = \frac{1}{2}\Phi_{LK}$ sowie für das IBM ($V_0 = \infty$). Φ_{LK} ist dabei die Austrittsarbeit der selbstkonsistenten effektiven Potentials (vgl. Abschnitt 3.2 oder Lang und Kohn⁹). Offensichtlich ist z_{IB} proportional zu r_s , dies gilt jedoch nicht für z_{FB} , für das stattdessen annähernd eine Proportionalität zu r_s^2 erfüllt ist.

2.6. FRIEDELÖSZILLATIONEN

Friedelöszillationen sind in der Festkörperphysik wohlbekannt und eine Folge der scharfen Fermikante für $\epsilon = \epsilon_F$ ²⁸. Betrachtet man z.B. die Abschirmung einer Punktladung im Elektronengas, so erhält man für das abgeschirmte Potential anstatt eines einfachen exponentiellen Abfalls (z.B. Thomas-Fermi-Theorie) einen mit der Wellenzahl $2k_F$ oszillierenden Abfall. Ähnlich wie bei der Partialwellenmethode in der Streutheorie der Quantenmechanik²⁹ bewirkt das kugelsymmetrische Potential der Störstelle hier eine Phasenverschiebung der Wellenfunktionen, die zu einer induzierten Ladung

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_l c_l \frac{\cos(2k_F r - \eta_l)}{r^3} \quad (2.64)$$

führt. Der Summationsindex l kommt hier von der Kugelfunktion für die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion. Die Phasenverschiebung η_l der Wellenfunktion wird dabei wesentlich vom Potential bestimmt (vgl. auch FBM, Gl. (2.63)).

Im Jellium-Modell der Metalloberfläche führt die Integration der $|\psi|^2$ über alle besetzten Zustände, also über alle Wellenvektoren im Intervall $0 \leq |\vec{k}| \leq k_F$, zu einer gedämpft oszillierenden Dichte, also Friedelöszillationen. In diesem Abschnitt leiten wir die detaillierte Form dieser Oszillationen ab und diskutieren die damit verbundenen Folgerungen für die Potentiale und Wellenfunktionen^{8,32}.

2.6.1. DICHTEN UND POTENTIALE

Wir betrachten zunächst das asymptotische Verhalten der Elektronendichte tief im Metall. Bei der Diskussion der Randbedingungen für die Integration der Schrödingergleichung wurden für die Wellenfunktionen tief im Metall ebene Wellen

$$\psi_k(z) = \sin(kz - \gamma(k)) \quad \text{für } z \gg 0 \quad (2.43)$$

mit einer Phase $\gamma(k)$, die kontinuierlich zwischen $\gamma(0) = 0$ und $\gamma(k_F) = \gamma_F$ variiert, gefordert. Für die Ladungsdichte folgt damit mit Gl. (2.45)

$$\begin{aligned} n(z) &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) |\psi_k(z)|^2 \\ &= \bar{n} - \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) \cos 2(kz - \gamma(k)) . \end{aligned} \quad (2.65)$$

Wegen der unbekannten Phasen kann dies nur näherungsweise integriert werden. Partielle Integration ergibt eine asymptotische Entwicklung nach Potenzen von $1/z$, wobei der Term $\sim z^{-1}$ verschwindet,

$$n(z) = \bar{n} \left(1 + 3 \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \right) + o\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (2.66)$$

Für das elektrostatische Coulombpotential (2.35') erhält man die folgende asymptotische Form

$$\phi(z) = \phi(+\infty) + \frac{k_F \cos 2(k_F z - \gamma_F)}{\pi (2k_F z)^2} + o\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (2.67)$$

Taylorentwicklung von Austausch- und Korrelationspotential um die mittlere Dichte im Metall liefert

$$\begin{aligned} v_x(n(z)) &= v_x(\bar{n}) - \frac{k_F \cos 2(k_F z - \gamma_F)}{\pi (2k_F z)^2} + o\left(\frac{1}{z^3}\right) \\ v_c(n(z)) &= v_c(\bar{n}) + 3\bar{n}v'_c(\bar{n}) \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} + o\left(\frac{1}{z^3}\right) \end{aligned}$$

mit $v'_{x,c}(\bar{n}) \equiv \left. \frac{dv_{x,c}}{d\bar{n}} \right|_{\bar{n}}$ und $3\bar{n}v'_x(\bar{n}) = k_F/\pi$. Die Friedeloszillationen des elektrostatischen und des Austausch-Potentials heben sich also bei Vernachlässigung höherer Terme der asymptotischen Entwicklung gegenseitig auf, und das effektive Potential tief im Metall wird allein durch die Korrelation bestimmt:

$$v_{eff}[n; z] = v_{eff}(\bar{n}) + 3\bar{n}v'_c(\bar{n}) \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} + o\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (2.68)$$

2.6.2. KORREKTUR DER ASYMPTOTISCHEN FORM DER WELLENFUNKTIONEN DURCH FRIEDELOSZILLATIONEN DES EFFEKTIVEN POTENTIALS

Es ist offensichtlich, daß die Friedeloszillationen des effektiven Potentials nun ihrerseits eine Korrektur der reinen Sinus-Wellenfunktionen bedingen. Da die Abweichung des effektiven Potentials von dem asymptotischen Wert $v_{eff}(+\infty) = -\epsilon_F$ für große z nur eine kleine Störung darstellt, kann die Korrektur der Wellenfunktion durch Störungstheorie ermittelt werden. Man geht aus von der Schrödingergleichung für die Wellenfunktion $\psi_k(z)$ tief im Metall

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + k^2 \right) \psi_k(z) = 2\eta \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \psi_k(z). \quad (2.69)$$

Dabei ist $\eta = 3\bar{n}v'_c(\bar{n})$. Setzt man nun auf der rechten Seite für die Wellenfunktion $\psi_k(z) = \sin(kz - \gamma(k)) + \delta\psi(z)$ und vernachlässigt den Term quadratisch in der Störung, so erhält man

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dz^2} + k^2\right)\delta\psi_k(z) &= 2\eta \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \sin(kz - \gamma(k)) \\ &= \frac{\eta}{(2k_F z)^2} \left(\sin[(k - 2k_F)z - \gamma(k) + 2\gamma_F] \right. \\ &\quad \left. + \sin[(k + 2k_F)z - \gamma(k) - 2\gamma_F] \right). \end{aligned} \quad (2.70)$$

Da die Störung im Metall quadratisch abfällt, kann man dies auch von der Korrektur erwarten und einen Lösungsansatz

$$\delta\psi(z) = \frac{\chi(z)}{(2k_F z)^2} \quad (2.71)$$

versuchen. Setzt man dies in die Differentialgleichung (2.70) ein und vernachlässigt man Terme der Ordnung z^{-3} und kleiner, so führt dies für χ zur Differentialgleichung einer erzwungenen Schwingung ohne Dämpfung. Die Phasenverschiebung zwischen treibender Kraft (RHS) und Korrektur $\delta\psi$ verschwindet also. Wegen des Resonanznenners $k^2 - k_F^2$ (allg.: Amplitude der partikulären Lösung der inhomogenen Differentialgleichung $A = F/(\omega_0^2 - \omega^2)$, wobei F die Amplitude der treibenden Kraft und ω deren Frequenz) ist dies jedoch nur möglich, wenn Wellenzahl der ungestörten Schwingung und Wellenzahl der Störung verschieden sind, d.h. im vorliegenden Fall versagt die Methode für $k = k_F$.

Im allgemeinen Fall betrachtet man daher die Differentialgleichung (2.70) und integriert diese direkt. Aus der Theorie inhomogener linearer Differentialgleichungen⁴¹ ist bekannt, wie man bei Kenntnis zweier linear unabhängiger Lösungen der homogenen Differentialgleichung eine partikuläre Lösung der inhomogenen Differentialgleichung erhält. In vorliegenden Fall sind

$$\psi_1(z) = \sin kz \quad \text{und} \quad \psi_2(z) = \cos kz.$$

zwei derartige Lösungen der homogenen Differentialgleichung. Bezeichnet man die beiden treibenden Terme der Differentialgleichung (2.70) mit f_+ und f_-

$$f_{\pm} = \frac{\eta}{(2k_F z)^2} \sin[(k \pm 2k_F)z - \gamma(k) \mp 2\gamma_F],$$

so erhält man also

$$\delta\psi(z) = - \int_z^{+\infty} dz' \left(f_+(z') + f_-(z') \right) \frac{\sin kz' \cos kz - \sin kz \cos kz'}{-k}.$$

Dabei entspricht der Bruch der Green'schen Funktion der Differentialgleichung, wobei im Nenner die Wronski-Determinante der homogenen Lösungen steht,

$$W[\psi_1, \psi_2] \equiv \psi_1(z)\psi_2'(z) - \psi_1'(z)\psi_2(z) = -k.$$

Mit Hilfe von trigonometrischen Identitäten erhält man also vier Terme

$$\begin{aligned} \delta\psi_k(z) = \frac{\eta}{2k} \int_z^{+\infty} \frac{dz'}{(2k_F z')^2} \Big\{ & \cos[2k_F z' - (kz - \gamma(k) + 2\gamma_F)] \\ & - \cos[2(k - k_F)z' - (kz + \gamma(k) - 2\gamma_F)] \\ & + \cos[2k_F z' + (kz - \gamma(k) - 2\gamma_F)] \\ & - \cos[2(k + k_F)z' - (kz + \gamma(k) + 2\gamma_F)] \Big\}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Integration und asymptotische Entwicklung der entstehenden Integralsinus und -cosinus ergibt für $k \neq k_F$

$$\delta\psi_k(z) = \frac{v_c'(\bar{n})}{(4\pi z)^2} \left\{ \frac{\sin[(k - 2k_F)z - \gamma(k) + 2\gamma_F]}{k - k_F} - \frac{\sin[(k + 2k_F)z - \gamma(k) - 2\gamma_F]}{k + k_F} \right\}. \quad (2.73)$$

Diese Form stimmt überein mit dem Ergebnis, das man mit dem oben diskutierten Ansatz (2.71) erhalten hätte. Im Fall $k = k_F$ ist das Argument des zweiten cosinus-Terms allerdings unabhängig von der Integrationsvariablen z' und die Integration ergibt stattdessen

$$\delta\psi_{k_F}(z) = -\frac{k_F v_c'(\bar{n})}{4\pi^2} \left\{ \frac{\cos(k_F z - \gamma_F)}{2k_F z} + \frac{\sin(k_F z - \gamma_F) + \frac{1}{2} \sin 3(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \right\}. \quad (2.74)$$

Der erste Term in (2.73) wird singulär für $k \rightarrow k_F$ und man könnte daher ein unstetiges Verhalten der Korrektur $\delta\psi$ zu den reinen sinus-Wellenfunktionen erwarten. Offensichtlich ist hierfür der zweite Term in Gl. (2.72) verantwortlich, für den nahe $k \approx k_F$ eine asymptotische Entwicklung der bei der Integration

erhaltenen Integralsinus und -cosinus nicht gerechtfertigt ist

$$\int_z^\infty dz' \frac{\cos[2(k - k_F)z' - (kz + \gamma(k) - 2\gamma_F)]}{(2k_F z')^2} \\
\frac{k_F - k}{2k_F^2} \left\{ \frac{\cos[2(k - k_F)z - (kz + \gamma(k) - 2\gamma_F)]}{(2k_F z)^2} \right. \\
+ \operatorname{si}[2(k - k_F)z] \cos[kz + \gamma(k) - 2\gamma_F] \\
\left. - \operatorname{ci}[2(k - k_F)z] \sin[kz + \gamma(k) - 2\gamma_F] \right\}$$

Für $k \ll k_F$ führt also die asymptotische Entwicklung auf Gl. (2.73), für $k \approx k_F$ liefert eine Serienentwicklung im Grenzfall $k = k_F$ Gl. (2.74).

2.6.3. SELBSTKONSISTENZ DER FRIEDELKORREKTUREN

Berücksichtigt man die Korrektur der reinen Sinus-Wellenfunktionen bei der Summation der Quadrate der Wellenfunktionen zur Dichte gemäß Gl. (2.65), so führt dies offensichtlich zu einer Änderung der asymptotischen Form (2.66). Nach Lang und Kohn⁸ können die Friedeloszillationen jedoch selbstkonsistent gemacht werden durch Einführung eines Parameters ζ , d.h. man modifiziert (2.66) zu

$$n(z) = \bar{n} \left(1 + 3\zeta \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \right) + O\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (2.66')$$

Entsprechendes gilt für die Friedeloszillationen der Potentiale und Wellenfunktionen. Für das Quadrat der Wellenfunktionen einschließlich der Korrektur ergibt sich dann

$$|\psi_k(z)|^2 = \sin^2(kz - \gamma(k)) \\
+ \zeta \frac{v_c'(\bar{n})}{(4\pi z)^2} \left(\frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F) - \cos 2[(k - k_F)z - \gamma(k) + \gamma_F]}{k - k_F} \right. \\
\left. - \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F) - \cos 2[(k + k_F)z - \gamma(k) - \gamma_F]}{k + k_F} \right) \\
+ O\left(\frac{1}{z^4}\right).$$

Integration des ersten Terms von $|\psi|^2$ ergibt dann die Friedeloszillationen wie in Gl. (2.66). Bei der Integration des z^{-2} Terms können die von der Phase $\gamma(k)$ abhängigen Terme wieder durch partielle Integration und asymptotische Entwicklung behandelt werden und ergeben somit in erster Näherung einen Beitrag z^{-3} ,

der vernachlässigt werden kann. Damit tragen also nur die von $\gamma(k)$ unabhängigen Terme bei. Insgesamt erhält man also

$$n(z) = \bar{n} \left[1 + 3 \left(1 - \frac{v'_c(\bar{n})k_F}{2\pi^2} \zeta \right) \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \right] + O\left(\frac{1}{z^3}\right).$$

Zu bemerken ist dabei, daß die im vorigen Abschnitt besprochene Korrektur der Wellenfunktion für $k = k_F$ wegen des Faktors $k_F^2 - k^2$ in (2.65) zur Dichte nicht beiträgt. Vergleich mit (2.66') ergibt schließlich

$$\zeta = \left(1 + \frac{v'_c(\bar{n})k_F}{2\pi^2} \right)^{-1}. \quad (2.75)$$

r_s	$v_x(\bar{n})$	$v_c(\bar{n})$	$v'_c(\bar{n})$	ζ
2	-0.305	-0.048	-0.082	1.004
3	-0.204	-0.045	-0.363	1.012
4	-0.153	-0.042	-1.008	1.025
5	-0.122	-0.039	-2.173	1.044

Tab. 3: Einige für die selbstkonsistente Berechnung der Elektronendichte wichtige Zahlenwerte (in a.u.)

Zahlenwerte für ζ sowie $v_x(\bar{n})$, $v_c(\bar{n})$, $v'_c(\bar{n})$ findet man in Tab. 3. Im Folgenden wird der Faktor ζ bei der Diskussion des asymptotischen Verhaltens nicht explizit angegeben, er wurde jedoch in allen Rechnungen berücksichtigt.

2.7. SUMMENREGELN

In diesem Abschnitt diskutieren wir verschiedene Summenregeln von Langreth, Budd und Vannimenus, und Sorbello, die einige wichtige analytische Beziehungen für die Elektronendichten, Potentiale und Phasen liefern. Diese Summenregeln verknüpfen Eigenschaften und Größen der Oberfläche mit Parametern des Festkörpers und bieten darüberhinaus Möglichkeiten, die numerischen Ergebnisse selbstkonsistenter Rechnungen zu überprüfen.

2.7.1. LANGRETH PHASEN-SUMMENREGEL

Diese Summenregel verknüpft die Phasenverschiebungen $\gamma(k)$ der Wellenfunktionen tief im Metall mit der Fermienergie und ist eine Folgerung der Neutralitätsbedingung (2.33) für die ungestörte Metalloberfläche. Sie entspricht der Friedel-Summenregel²⁸ für die durch eine punktförmige Störstelle in einem dreidimensionalen Elektronengas hervorgerufenen Phasenverschiebungen η_l (vgl. Gl. (2.64)) und wurde auf die Oberflächengeometrie zuerst von Sugiyama⁴² übertragen. 1972 präsentierte Langreth⁴³ einen neuen Beweis der Summenregel, den wir hier kurz wiederholen.

Ausgangspunkt ist die Schrödingergleichung

$$\left\{ \frac{d^2}{dz^2} + 2v_{eff}[n; z] \right\} \psi_k(z) = (k^2 - k_F^2) \psi_k(z), \quad (2.42)$$

wobei wegen der Translationssymmetrie die $\vec{x}_{\parallel}$ -Abhängigkeit der Wellenfunktion entsprechend Gl. (2.41) bereits absepariert wurde. Multipliziert man nun von links eine Wellenfunktion $\psi_{k'}(z)$ und subtrahiert dann eine analoge Gleichung, bei der k und k' vertauscht wurde, so liefert dies auf der linken Seite ein vollständiges Differential und somit

$$\begin{aligned} \psi_{k'}(z) \frac{d^2}{dz^2} \psi_k(z) - \psi_k(z) \frac{d^2}{dz^2} \psi_{k'}(z) &= \frac{d}{dz} (\psi_{k'} \psi'_k - \psi_k \psi'_{k'}) \\ &= -(k^2 - k'^2) \psi_{k'}(z) \psi_k(z). \end{aligned}$$

Integriert man von $-\infty$ bis z und bildet dann den Grenzwert $k' \rightarrow k$, so erhält man mit Hilfe der l'Hospital'schen Regel

$$\int_{-\infty}^z \psi_k^2(z') dz' = \frac{1}{2k} \left(\frac{d\psi_k(z)}{dk} \frac{d\psi_k(z)}{dz} - \psi_k(z) \frac{d^2\psi_k}{dk dz} \right).$$

Vergleicht man die linke Seite mit (2.45), so kann dies offensichtlich benutzt werden, um die Zahl $N(z)$ der Elektronen im Intervall $(-\infty, z)$ zu berechnen

$$\begin{aligned} N(z) &\equiv \int_{-\infty}^z n(z') dz' \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) \int_{-\infty}^z \psi_k^2(z') dz' \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk \frac{k_F^2 - k^2}{2k} \left(\frac{d\psi_k(z)}{dk} \frac{d\psi_k(z)}{dz} - \psi_k(z) \frac{d^2\psi_k}{dk dz} \right). \end{aligned}$$

Für $z \gg 0$ kann man von der asymptotischen Form der Wellenfunktionen (2.43) im Metall Gebrauch machen

$$\begin{aligned} N(z) &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk \frac{k_F^2 - k^2}{2k} \left[k \left(z - \frac{d\gamma(k)}{dk} \right) - \frac{1}{2} \sin 2(kz - \gamma(k)) \right] \\ &= +\bar{n}z - \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) \left[\frac{d\gamma(k)}{dk} + \frac{\sin 2(kz - \gamma(k))}{2k} \right]. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Der erste Term des Integrals kann sofort durch partielle Integration berechnet werden, der zweite Term kann für große z durch partielle Integration und asymptotische Entwicklung bestimmt werden

$$N(z) - \bar{n}z = -\frac{2}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k \gamma(k) - \frac{\epsilon_F}{2\pi} \quad \text{für } z \gg 0.$$

Für $z \rightarrow \infty$ führt jedoch die linke Seite genau auf die Ladungsneutralitätsbedingung (2.33) der ungestörten Metalloberfläche und man erhält damit die Langreth-Phasen-Summenregel

$$\int_0^{k_F} k \gamma(k) dk = -\frac{\pi}{4} \epsilon_F. \quad (2.77)$$

Bei Gegenwart eines externen Potentials kann dies wegen (2.50) offensichtlich verallgemeinert werden⁴⁴, wobei die Phasen jetzt auch vom externen Feld bzw. der induzierten Ladung abhängen

$$\int_0^{k_F} k \gamma(k, \sigma) dk = -\frac{\pi}{4} \epsilon_F - \pi^2 \sigma. \quad (2.78)$$

Zu bemerken ist, daß die rechte Seite verschwindet für $\sigma = -\epsilon_F/4\pi$. Dies entspricht einer Feldstärke von $E \approx -10.5 \text{ V/\AA}$ für $\tau_s = 3$.

Wegen $n(z) = dN(z)/dz$ kann Gl. (2.76) auch benutzt werden, um daraus die asymptotische Form der Elektronendichte zu bestimmen. Differentiation nach z , partielle Integration über k und asymptotische Entwicklung nach $1/z$ führt dann wiederum auf Gl. (2.66).

2.7.2.

Im Gegensatz zur Langreth-Summenregel, die auf der Neutralität der Oberfläche beruht, basieren die jetzt zu besprechenden Summenregeln auf Überlegungen zur Gesamtenergie des Systems und dessen Verhalten bei Änderungen des externen Potentials. Wir betrachten daher zuerst die Energie eines Systems von $N = \int n(\vec{r}) d^3r$ Elektronen und der kompensierenden Ladungsdichte $n_+(\vec{r})$ der Ionen

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \frac{1}{2} \int \frac{[n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})] \times [n(\vec{r}') - n_+(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[n] \\ &= \frac{1}{2} \int \phi(\vec{r}) (n(\vec{r}) - n_+(\vec{r})) d^3r + G[n]. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Eine Störung der Ionendichte $n_+(\vec{r}) \rightarrow n_+(\vec{r}) + \delta n_+(\vec{r})$ führt dann auch zu einer Modifikation der Elektronendichte, $n(\vec{r}) \rightarrow n(\vec{r}) + \delta n(\vec{r})$, und des elektrostatischen Potentials

$$\delta \phi(\vec{r}) = \delta v(\vec{r}) + \int \frac{\delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\delta n(\vec{r}') - \delta n_+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'.$$

Vernachlässigt man quadratische und höhere Terme, so führt dies zu einer Änderung der Gesamtenergie

$$\begin{aligned} \delta E &= E_{tot}[n + \delta n, n_+ + \delta n_+] - E_{tot}[n, n_+] \\ &= \int d^3r \phi(\vec{r}) (\delta n(\vec{r}) - \delta n_+(\vec{r})) + \int d^3r \frac{\delta G[n]}{\delta n} \delta n(\vec{r}). \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Eulerbedingung (2.14) erhält man daraus

$$\delta E = - \int d^3r \phi(\vec{r}) \delta n_+(\vec{r}) + \mu \delta N. \quad (2.79)$$

2.7.3. BUDD-VANNIMENUS SUMMENREGEL

Wir betrachten nun einen Jelliumfilm der Breite d , also $n_+(z) = \bar{n}$ für $0 < z < d$ und $n_+(z) = 0$ sonst, mit $N = Ad\bar{n}$ Elektronen. Dehnt man den Film um einen Betrag δd derart, daß die Fläche A und die Anzahl N der Elektronen konstant bleibt, so bedeutet dies

$$\delta n_+(z) = \begin{cases} 0 & z < 0, z > d + \delta d \\ \delta \bar{n} & \text{für } 0 < z < d \\ \bar{n} + \delta \bar{n} & d < z < d + \delta d \end{cases}$$

mit $d\delta \bar{n} = -(\bar{n} + \delta \bar{n}) \delta d$. Gl. (2.79) liefert für die Änderung der Gesamtenergie

$$\begin{aligned} \delta E &= -A \left[\delta \bar{n} \int_0^d \phi(z) dz + (\bar{n} + \delta \bar{n}) \int_d^{d+\delta d} \phi(z) dz \right] \\ &= -A \left[2 \int_0^{d/2} \left(\phi(z) - \phi\left(\frac{d}{2}\right) \right) dz + \left(\phi\left(\frac{d}{2}\right) - \phi(0) \right) d \right] \delta \bar{n} . \end{aligned}$$

Dabei wurde das zweite Integral für infinitesimale δd mit Hilfe des Mittelwertsatzes berechnet, und die Symmetrie des Potentials bzgl. des Filmzentrums $z = d/2$ ausgenutzt.

Die Gesamtenergie des Films kann jedoch auch als Summe eines Volumen- und Oberflächenterms

$$E_{tot} = N\epsilon(\bar{n}) + 2AE_s$$

ausgedrückt werden. Dabei ist E_s die Oberflächenenergie und $\epsilon(\bar{n})$ die mittlere Energie eines Elektrons im Festkörper (vgl. Abschnitt 2.3.7). Für die Änderung der Gesamtenergie liefert dies

$$\delta E = A \left(d\bar{n} \frac{d\epsilon}{d\bar{n}} + 2 \frac{dE_s}{d\bar{n}} \right) \delta \bar{n} .$$

Vergleich der Volumen- und Oberflächenterme liefert dann im Grenzfall einer halbunendlichen Jelliumoberfläche ($d \rightarrow \infty$) die Budd-Vannimenus-Summenregel⁴⁵:

$$\bar{n} \frac{d\epsilon}{d\bar{n}} = \phi(0) - \phi(+\infty) \quad (2.80)$$

und

$$\frac{dE_s}{d\bar{n}} = \int_0^{+\infty} \left(\phi(\infty) - \phi(z) \right) dz . \quad (2.81)$$

Gl. (2.81) bildet den Ausgangspunkt für eine Diskussion der generellen Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der mittleren Elektronendichte im Metall bzw. dem Wigner-Seitz-Radius. Der Integrand auf der rechten Seite verschwindet für $z \rightarrow \infty$, und für $z = 0$ wird er durch die Budd-Vannimenus-Summenregel festgelegt. Nimmt man die Fermi-Wellenlänge als typischen Maßstab für die Ausdehnung der Oberflächenregion, so läßt sich also die rechte Seite abschätzen durch $\lambda_F \times \bar{n} \frac{d\epsilon}{d\bar{n}}$. Wegen $k_F \sim \bar{n}^{1/3}$ folgt dann mit Gl. (2.8)

$$\frac{dE_s}{d\bar{n}} \sim -\frac{1}{5}(3\pi^2)^{2/3}\bar{n}^{1/3} + \frac{1}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

und nach Integration

$$E_s(\bar{n}) \sim -\frac{3}{20}(3\pi^2)^{2/3}\bar{n}^{4/3} + \frac{1}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\bar{n}.$$

Dies verschwindet also für $\bar{n}_{crit} = \left(\frac{5}{3}\right)^3 (3\pi^5)^{-1}$, so daß entsprechend dieser Abschätzung die Oberflächenenergie negativ wird für $r_s \leq \frac{3\pi}{5} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \approx 3.62$.

Obwohl es sich dabei nur um eine grobe Abschätzung handelt, bei der der genaue Potentialverlauf für die Integration auf der rechten Seite von (2.81) ebenso vernachlässigt wurde wie die Korrelation in der mittleren Teilchenenergie $\epsilon(\bar{n})$, kann aus Gl. (2.81) dennoch der allgemeine Schluß gezogen werden, daß im Jellium-Modell die Oberflächenenergie für hohe Dichten (kleine r_s) negativ wird.

2.7.4. BUDD-VANNIMENUS-SORBELLO SUMMENREGEL

Wir betrachten zunächst ein System von Elektronen mit Dichte $n(\vec{r})$ und der neutralisierenden Hintergrundladungsdichte $n_+(\vec{r})$ der Ionen in einem statischen elektrischen Feld $\vec{E}_{ext}$, das von zwei Kondensatorplatten bei $z = \pm L$ verursacht wird, also $n_{ext} \sim \delta(z+L) - \delta(z-L)$.

Eine infinitesimal kleine Verschiebung der Kondensatorplatten und der Ionen um eine Strecke $\vec{a}$, also $\delta(n_+(\vec{r}) + n_{ext}(\vec{r})) = -\vec{a} \cdot \vec{\nabla}(n_+(\vec{r}) + n_{ext}(\vec{r}))$, führt wiederum zu einer Änderung der Elektronendichte und damit auch der Gesamtenergie

$$\delta E = - \int \phi(\vec{r}) \delta(n_+(\vec{r}) + n_{ext}(\vec{r})) d^3r = -\vec{a} \cdot \int \phi(\vec{r}) \vec{\nabla}(n_+(\vec{r}) + n_{ext}(\vec{r})) d^3r.$$

Dabei wurde in Gl. (2.79) auch die Ladungsdichte der Kondensatorplatten berücksichtigt. Da die Gesamtenergie des Systems sich jedoch wegen einer Verschiebung nicht ändern darf, also $\delta E = 0$, folgt nach partieller Integration

$$\int \left(n_+(\vec{r}) + n_{ext}(\vec{r}) \right) \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) d^3 r = 0$$

mit

$$\phi(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{n(\vec{r}') - n_+(\vec{r}') - n_{ext}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Betrachtet man nun einen Jelliumfilm der Breite $2d$ im Feld des Plattenkondensators, also $n_+(z) = \bar{n}(\theta(z+d) - \theta(z-d))$ mit $d \ll L$, so verschwindet $\int n_{ext}(\vec{r}) \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) d^3 r$, denn wegen der Symmetrie bzgl. des Filmmittelpunkts ist $\int n_{ext}(z) \frac{d}{dz} \phi(z) dz = \left. \frac{d}{dz} \phi(z) \right|_{z=-L}^{+L} = 0$. Somit gilt

$$\int n_+(z) \frac{d}{dz} \phi(z) dz = 0.$$

Bei fehlendem externen Feld ($E_{ext} = 0$) liefert dies die Symmetriebedingung $\phi(+d) = \phi(-d)$.

Somit muß bei nichtverschwindendem Kondensatorfeld nur die gesamte Änderung des elektrostatischen Feldes aufgrund des externen Feldes berücksichtigt werden, also die Summe von externem und induziertem Coulomb-Potential,

$$\int n_+(z) \frac{d}{dz} (\phi_{ext}(z) + \delta \phi(z)) dz = 0.$$

Einsetzen der Hintergrunddichte $n_+(z)$ liefert dann wegen der ungeraden Symmetrie des externen und des induzierten Potentials $\phi_{ext}(d) + \delta \phi(d) = 0$, oder, wenn man den Koordinatenursprung an die linke Jelliumkante legt,

$$\phi_{ext}(0) + \delta \phi(0) = 0. \quad (2.82)$$

Die Beiträge erster Ordnung zur Änderung des elektrostatischen Potentials verschwinden also an der Jelliumkante.

Entsprechend Abschnitt 2.4 ist die Summe des externen Potentials und des induzierten Potentials gegeben durch $\phi_{ext}(z) + \delta \phi(z) = 4\pi \int_z^\infty (z - z') \delta n(z') dz'$. Damit folgt

$$\int_0^\infty z' \delta n(z') dz' = 0, \quad (2.83)$$

so daß bei der Berechnung des Zentrums der induzierten Ladung nur der Bereich links von der Jelliumkante beiträgt^{46,47}

$$d_{\perp} = \int_{-\infty}^0 z \delta n(z) dz \quad (2.84)$$

Die bisherigen Erörterungen waren von der Annahme eines schwachen externen Feldes und damit eines linearen Response ausgegangen. Bei starken externen Feldern muss jedoch zusätzlich auch die Wechselwirkung zwischen der induzierten Ladungsdichte und den Kondensatorplatten, die das externe Feld verursachen, berücksichtigt werden. In Gl. (2.79) entspricht dies einem zusätzlichem Term

$$\frac{1}{2} \int d^3r \delta v(\vec{r}) \delta n(\vec{r}) , \quad (2.79')$$

und führt zur Verallgemeinerung von Gl. (2.83)⁴⁶

$$\int_0^{+\infty} z n_{\sigma}^{\text{ind}}(z) dz = - \frac{\sigma^2}{2n} . \quad (2.85)$$

Dabei sind in der induzierten Dichte auch nichtlineare Beiträge enthalten.

2.8. NUMERISCHE METHODEN ZUR BERECHNUNG DER DICHTEN

2.8.1. EINFÜHRUNG EINES ABGESCHIRMTE POTENTIALS

Ziel der Kohn-Sham-Gleichungen ist die Bestimmung einer selbstkonsistenten Elektronendichte $n(z)$ entsprechend Gl. (2.46). Eine direkte Iteration $n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow \dots$ bis zur Selbstkonsistenz ist wegen der langen Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung jedoch instabil. Bei dem in der ursprünglichen Arbeit von Lang und Kohn⁸ angegebenen Verfahren wird zu einer Elektronendichte $n_1(z)$ eine Linearkombination von Korrekturfunktionen addiert, wobei die Entwicklungsparameter durch eine verallgemeinerte Newton-Raphson-Methode bestimmt werden.

Ein numerisch stabileres Verfahren, das auch eine bessere Konvergenz sowie eine direkte Iteration ermöglicht, wurde von Manninen et al.⁴⁸ und Monnier und Perdew⁴⁹ vorgeschlagen. Durch Umformung wird die Poisson-Gleichung (2.34) in eine Gleichung vom Helmholtz-Yukawa-Typ mit abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung übergeführt

$$(\nabla^2 - \alpha^2)\phi(\vec{r}) = -4\pi \left(n(\vec{r}) - n_+ (\vec{r}) \right) - \alpha^2 \phi(\vec{r}) . \quad (2.86)$$

Betrachtet man die rechte Seite als Quellterm, so erhält man mit einer Green'schen Funktion³ $\exp(-\alpha|z - z'|)/\alpha$ im Jellium-Modell

$$\phi(z) = \frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} dz' e^{-\alpha|z-z'|} \left[4\pi \left(n(z') - n_+(z') \right) + \alpha^2 \phi(z') \right]. \quad (2.87)$$

Für $\alpha \rightarrow 0$ erhält man offensichtlich wieder das Coulomb-Potential nach Gl. (2.35). Für die numerische Berechnung ist es günstig, das Integral aufzuspalten in einen Vakuum-, Oberflächen- und Bulkbeitrag. Ersetzt man in Vakuum- und Bulkbeitrag die Dichte $n - n_+$ entsprechend der Poisson-Gleichung durch die zweite Ableitung des Potentials und integriert zweimal partiell, so erhält man für $z_{min} < z < z_{max}$

$$\begin{aligned} \phi(z) = & \frac{1}{2\alpha} \int_{z_{min}}^{z_{max}} dz' e^{-\alpha|z-z'|} \left[4\pi \left(n(z') - n_+(z') \right) + \alpha^2 \phi(z') \right] \\ & + \frac{1}{2} \left(\phi(z_{min}) - \frac{\phi'(z_{min})}{\alpha} \right) e^{-\alpha(z-z_{min})} \\ & + \frac{1}{2} \left(\phi(z_{max}) + \frac{\phi'(z_{max})}{\alpha} \right) e^{+\alpha(z-z_{max})}. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Diese Form erlaubt die explizite Berücksichtigung der Randbedingungen, die bereits in Abschnitt 2.3 sowie 2.4 diskutiert wurden, wobei für das Potential im Metall die Korrektur durch die Friedeloszillationen zu berücksichtigen sind.

Da die Methode auf einer identischen Umformung der Poisson-Gleichung beruht, liefert die Lösung der Integralgleichung (2.87) bzw. (2.88) natürlich das gleiche Potential wie das Integral der ursprünglichen Poisson-Gleichung. Wir benutzen jedoch Gl. (2.88) statt (2.35) bei der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen, wobei wir in Gl. (2.88) für die Dichte und das Potential im Quellterm der rechten Seite sowie für $\phi(z_{min})$ das Resultat der vorangehenden Iteration benutzen. Mit zunehmender Konvergenz der selbstkonsistenten Dichten stimmen dann das Lang-Kohn-Potential (2.35) und das abgeschirmte Potential (2.88) mehr und mehr überein. Für den Abschirmparameter benutzen wir $\alpha \approx 0.8k_F$.

2.8.2. KONVERGENZANFORDERUNGEN

Entsprechend Gl. (2.49) erhält man die induzierte Dichte durch Subtraktion von gestörter Dichte $n_\sigma(z)$ und ungestörter Dichte $n_0(z)$. Dabei werden beide Dichten durch iterative Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen bestimmt, wobei allerdings die erreichbare Selbstkonsistenz entsprechend den Überlegungen nach Gl. (2.46) beschränkt ist. In diesem Abschnitt soll daher an Hand eines einfachen Modells des Dichteprofiles die bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen benötigte Konvergenz abgeschätzt werden.

Dazu soll eine Elektronendichte betrachtet werden, die im Bereich der Jelliumkante linear von $n(z) = 0$ (Vakuum) auf $n(z) = \bar{n}$ (Metall) anwächst. Die Breite dieses Bereichs soll dabei durch die Fermi-Wellenlänge λ_F charakterisiert werden, also $n(z) = (z - z_v)\bar{n}/\lambda_F$ für $z_v < z < z_b$ mit $z_b - z_v = \lambda_F$. Nimmt man nun an, daß die Elektronen auf das externe Feld nur durch eine einfache Verschiebung reagieren, so wird das Dichteprofil also verschoben um eine Strecke $z_0 = \sigma/\bar{n}$. Die induzierte Dichte wurde definiert als Differenz von gestörter und ungestörter Elektronendichte, und man erhält damit die Abschätzung $n_\sigma^{ind}(z) \approx \Delta n = z_0\bar{n}/\lambda_F = \sigma/\lambda_F$.

Für eine Abschätzung der induzierten Oberflächenladung soll als charakteristische Größe des externen Feldes $\frac{e_F}{e\lambda_F} = \frac{3\pi}{4}\bar{n}a_B$ angenommen werden. Damit ergibt sich $z_0 = \frac{3}{16}a_B$ und

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{3}{16} \frac{a_B}{\lambda_F} \approx \frac{0.06}{r_s}.$$

Für den Bereich metallischer Dichten $r_s = 2, \dots, 5$ bewegt sich $\frac{\Delta n}{\bar{n}}$ im Bereich 0.03 bis 0.01. Um also induzierte Dichten durch Subtraktion gestörter und ungestörter Elektronendichten bestimmen zu können, müssen diese (in Einheiten von $\bar{n}$) auf mindestens zwei bis drei Stellen genau berechnet werden. Für kleinere externe Felder sind entsprechend höhere Anforderungen an die Konvergenz der Dichten zu stellen.

Für ein $r_s = 3$ Metall erhält man für die Referenzfeldstärke $E = \frac{e_F}{e\lambda_F} \approx 1V/\text{\AA}$. Dies ist also vergleichbar mit inneratomaren Feldstärken^{50,3}, so daß man bei diesen Feldstärken also bereits nichtlineare Effekte erwarten kann. Wie in Kapitel 3 gezeigt wird, erhält man für derartige externe Felder tatsächlich bereits

eine deutliche Abweichung der induzierten Dichten vom linearen Verhalten, d.h. n_{σ}^{ind} ist nicht mehr einfach proportional zum externem Feld.

2.8.3. NUMERISCHE BEHANDLUNG DER INTEGRALE UND SCHRÖDINGER-GLEICHUNG

Bei der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen werden Dichte, Potentiale und Wellenfunktionen in einem Intervall $[z_{min}, z_{max}]$ auf fest vorgegebenen, äquidistanten Stützstellen $z_i = z_{min} + i \delta z$, $i = 0, \dots, n_z$ berechnet. Dabei wird im Vakuum ein $z_{min} < 0$ und im Metall $z_{max} > 0$ derart gewählt, daß für $z > z_{min}$ bzw. $z > z_{max}$ Dichte, Potentiale und Wellenfunktionen durch die analytisch bekannte asymptotische Form charakterisiert sind. Außerdem müssen die Wellenfunktionen im Vakuum hinreichend klein sein, um sicherzustellen, daß man bei der numerischen Integration die reguläre Lösung der Schrödingergleichung (2.44) erhält. Es ergibt sich dann typisch $z_{min} \approx -\lambda_F$ und $z_{max} \approx 2\lambda_F$.

Bei der Integration über die gesamte z -Achse, z.B. für die Berechnung der Ladung $\int_{-\infty}^{+\infty} (n(z) - n_+(z)) dz$, kann daher das Intervall $(-\infty, z_{min})$ vernachlässigt werden und der Beitrag des Intervall $(z_{max}, +\infty)$ analytisch berechnet werden. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Integrale geben wir in Anhang B.

Im Fall eines halbumendlichen Jelliums kann für das kontinuierliche Spektrum der k_z -Werte im Intervall $[0, k_F]$ ein äquidistanter Stützstellensatz benutzt werden. Für die Integration der Schrödingergleichung verwenden wir die Numerovmethode^{51,52}, wobei die ersten beiden Stützstellen entsprechend den in Abschnitt 2.3.5 diskutierten Randbedingungen vorgegeben werden müssen. Die dadurch ermittelten Wellenfunktionen werden entsprechend der Normalisierungsbedingung (2.43) skaliert. Da jedoch für endliche z das asymptotische Verhalten durch Friedeloszillationen (2.73, 2.74) korrigiert wird, bestimmen wir die Phase $\gamma(k)$ und die Amplitude durch einen zweidimensionalen Least-Square-Fit.

Im diesem Zusammenhang ist auch das Modell rechteckiger Potentialstufen (IBM, FBM) von Interesse, weil es einen Test für die Berechnung der Wellenfunktionen mit Hilfe der Numerov-Methode und der anschließenden Summation der Betragsquadrate der Wellenfunktionen zur neuen Dichte ermöglicht. Es erlaubt dadurch auch Rückschlüsse auf die für die Numerov-Methode notwendige Zahl von Stützstellen auf der z -Achse und auf die bei der Berechnung der Dichte notwendige

Schrittweite im k -Raum. Man muß bei der Integration der Schrödingergleichung allerdings geänderte Randbedingungen im Vakuum berücksichtigen.

Zur weiteren numerischen Stabilisierung des Iterationsverfahrens ist eine Relaxierung nötig, d.h. bei jedem Iterationsschritt wird die neue induzierte Dichte mit der Dichte aus dem letzten Iterationsschritt gemischt

$$\delta n^{i+1}(z) \rightarrow (1 - \eta) \delta n^i(z) + \eta \delta n^{i+1}(z) \quad \text{mit} \quad \eta \approx 0.25 .$$

Bei der Berechnung der Elektronendichten benutzen wir als Ansatz für die Dichte des ersten Iterationsschrittes einen exponentiellen Ansatz entsprechend dem Smith-Modell (vgl. Abschnitt 3.7).

2.8.4. LADUNGSKORREKTUR BEI DER ITERATION?

Bei der Iteration der Kohn-Sham-Gleichungen stellt sich heraus, daß eine ursprünglich neutrale Dichte, Gl. (2.33) nach einer weiteren Iteration nicht mehr notwendig die Neutralitätsbedingung erfüllt. Lang und Kohn¹⁰ haben deshalb eine Korrektur der neuen Ladungsdichte nach jeder Iteration durch Addition einer Gauß-Funktion vorgeschlagen. Dies setzt aber voraus, daß man das Integral der Elektronendichte kennt. Bei der numerischen Integration muß jedoch der asymptotischen Anteil ($z_{\max}, +\infty$) des Integrals analytisch berechnen werden, wobei die bekannte asymptotische Form der Dichte im Metall benutzt wird. Diese stellt jedoch nur den ersten Term einer asymptotischen Entwicklung nach $1/z$ dar. Aus dem selben Grund ist die Bestimmung der Fermiphase mit Unsicherheiten behaftet. Die Berechnung des Integrals der Elektronendichte ist daher mit Vorsicht zu bewerten (Einen besseren Hinweis auf die Ladungsneutralität gibt die Langreth-Phasensummenregel, vgl. Abschnitt 2.7.1).

Bei unseren Rechnungen zeigt sich, daß eine Korrektur der neuen Dichte nicht notwendig ist. Das hier benutzte Iterationsverfahren mit einem abgeschirmten Coulomb-Potential ist allerdings wesentlich stabiler als das Verfahren von Lang und Kohn. Mit zunehmender Konvergenz verbessert sich die Ladungsneutralität. Die Langreth-Phasensummenregel konnte dabei i.A. auf vier oder mehr Stellen genau erfüllt werden. Bei Oberflächen in Gegenwart externer Felder ist die Abweichung zwischen dem Sollwert für die induzierte Ladung σ_{soll} und dem tatsächlichen Wert σ_{ist} weniger als 0.1%.

3. ELEKTRONENRESPONSE AUF ELEKTRISCHE FELDER LINEARE UND NICHTLINEARE BEITRÄGE

Im vorangehenden Kapitel haben wir die Dichte-Funktional-Theorie und ihre Anwendung auf die Berechnung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen besprochen und die für die selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen benötigten Begriffe und Größen eingeführt. Wir wollen dies nun benutzen, um den Response der Oberflächenelektronen eines halbumendlichen Jelliummetalls auf konstante, statische elektrische Felder senkrecht zur Oberfläche zu untersuchen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sind für die Untersuchung der Abschirmung statischer externer Felder an Metalloberflächen zwei verschiedene Wege möglich. Das Verfahren von Lang und Kohn¹⁰ basiert auf der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen für ein Metall in einem externen Feld und Subtraktion der so gewonnenen Elektronendichte und der Dichte im feldfreien Fall, Gl. (2.49). Im Bereich des linearen Response, also für schwache externe Felder, ist die induzierte Dichte linear zum externen Feld. Eine andere Möglichkeit bietet die Störungstheorie, die in erster Ordnung die induzierte Dichte im linearen Response liefert.

Die Stärke des externen Feldes, für das die induzierte Dichte berechnet werden soll, wird jedoch auf Grund der begrenzten Konvergenz des Iterationsverfahrens zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen nach unten beschränkt. Bei einer Genauigkeit der selbstkonsistenten Elektronendichten auf drei signifikanten Stellen sind für die Berechnung der induzierten Dichte durch Subtraktion, Gl. (2.49), aber bereits Felder erforderlich, für die nichtlineare Effekte zu erwarten sind. Eine erste systematische Untersuchung nichtlinearer Responseeigenschaften dünner Metallfilme im Rahmen einer selbstkonsistenten dichte-funktional-theoretischen Berechnung der Elektronendichten wurde von Gies und Gerhardt²⁴ publiziert, in der die Abhängigkeit der gestörten Elektronendichte und induzierten Dichte von der externen Feldstärke diskutiert wurde.

In diesem Kapitel untersuchen wir die Abschirmung starker externer Felder an der Oberfläche eines halbumendlichen Metalls. Wir berechnen dazu durch Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen die Elektronendichten und Potentiale (Abschnitt 3.2, 3.3) und durch Subtraktion entsprechend Gl. (2.49) die induzierten Dichte für ver-

schiedene externe Feldstärken (Abschnitt 3.4). Auf Grund der erreichten Konvergenz ist es möglich, die linearen und nichtlineare Beiträge zur induzierten Dichte zu separieren (Abschnitt 3.5). In Abschnitt 3.6 vergleichen wir diese mit einem einfachen Modellansatz, und anschließend untersuchen wir den Response im Rahmen des von Smith vorgeschlagenen Variationsverfahrens, das einen einparametrischen Ansatz für die Elektronendichte benutzt und hier auf Oberflächen in Gegenwart externer Felder verallgemeinert wird. Die Berechnung des linearen Beitrags zur induzierten Dichte mit Störungstheorie erster Ordnung besprechen wir im nächsten Kapitel.

Zu Beginn dieses Kapitels sollen zunächst einige Aspekte bisheriger dichte-funktional-theoretischer Rechnungen zur elektronischen Struktur ungestörter Metalloberflächen, also Oberflächen in Abwesenheit externer Felder erörtert werden^{2,19,32}. Dabei beschränken wir uns auf Rechnungen, in denen das Ionengitter durch ein Jellium-Modell approximiert wird. Auf die Frage, wie weit diese Ausführungen für die Untersuchung des Elektronenresponse auf externe Felder von Bedeutung sind, gehen wir am Schluß des Abschnitts ein.

3.1. EINIGE ASPEKTE BISHERIGER DF-RECHNUNGEN ZUR ELEKTRONEN-STRUKTUR VON METALLOBERFLÄCHEN

Als einfachste Version des Dichte-Funktional-Formalismus wurde in Abschnitt 2.2.3 die Thomas-Fermi-Methode skizziert. Die Thomas-Fermi-Gleichung kann im Jellium-Modell exakt gelöst werden und liefert eine Elektronendichte, die tief im Metall exponentiell gegen den asymptotischen Bulkwert $\bar{n}$ strebt und im Vakuum mit z^{-6} gegen Null abfällt. Der wesentliche Mangel der Thomas-Fermi-Näherung ist jedoch, daß sie eine verschwindende Austrittsarbeit $\Phi_{TF} = 0$ und eine negative Oberflächenenergie $E_s < 0$ liefert.

Berücksichtigt man zusätzlich noch Austausch (Thomas-Fermi-Dirac) und Korrelation (Thomas-Fermi-Dirac-Gombas) - weiterhin in lokaler Näherung -, so gestattet die entsprechende Differentialgleichung keine im gesamten z -Bereich stetige Lösung für die Elektronendichte $n(z)$ mehr. Man kann jedoch eine formale Lösung mit einem abruptem Sprung an einem kritischen z -Wert z_{crit} konstruieren, die eine von Null verschiedene, allerdings vom Wigner-Seitz-Radius r_s unabhängige Austrittsarbeit liefert. Die Oberflächenenergie wird jedoch nur unwe-

sentlich verbessert. Der nächste Schritt wäre die Einbeziehung von Gradientenkorrekturen in das Funktional der kinetischen Energie sowie in das Austausch-Korrelations-Funktional. Bereits die Berücksichtigung des t_2 - Terms führt jedoch zu einer Differentialgleichung, die nicht mehr analytisch gelöst werden kann.

Ein empirischer Weg wurde zuerst von Smith²³ vorgeschlagen und geht aus von der grundlegenden Feststellung der Dichte-Funktional-Theorie, daß die Elektronendichte des Grundzustands das Energiefunktional minimalisiert. Konstruiert man sich also geeignete Dichten $n(z)$, die von einem oder mehreren Variationsparametern abhängen, so liefert dann die Variation der Energie (2.48) als Funktion dieser Parameter die minimalisierenden Parameter, mit denen dann charakteristische Größen der Oberfläche wie z.B. die Austrittsarbeit berechnet werden können. Wir werden im Abschnitt 3.7 diese Methode auf die Untersuchung des Response der Oberfläche auf externe Felder anwenden.

Eine quantenmechanische Betrachtung liefert eine Elektronendichte, die im Metall durch Friedeloszillationen charakterisiert ist. Durch die Thomas-Fermi-Methode und ihre Erweiterungen einschließlich der Gradientenkorrekturen ist es jedoch nicht möglich, diese Friedeloszillationen zu erhalten. Abgesehen von der Möglichkeit, sich für die Variationsmethode eine geeignete Dichte zu konstruieren²², können die Friedeloszillationen daher nur durch eine voll selbstkonsistente Rechnung im Rahmen des Kohn-Sham-Formalismus erhalten werden. Darüber hinaus erfüllen nur die selbstkonsistenten Dichten die Summenregeln, die in Abschnitt 2.7 diskutiert wurden. Eine Verletzung dieser Summenregeln kann für manche Größen wie z.B. den Schwerpunkt der induzierten Dichte, zu beträchtlichen Abweichungen führen (vgl. Kap. 4).

Derartige selbstkonsistente Rechnungen wurden zuerst von Lang und Kohn^{8,9} durchgeführt. Die selbstkonsistente Elektronendichte einer halbumendlichen Jellium-Oberfläche lieferte für die Austrittsarbeit einfacher Metalle eine gute quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Auch für die Oberflächenenergien konnten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Allerdings ist die Oberflächenenergie für kleine r_s wieder negativ, was jedoch auf eine prinzipielle Eigenschaft des Jellium-Modells zurückzuführen ist (vgl. Budd-Vannimenus Summenregel, Abschnitt 2.6). Die Berücksichtigung des ionischen Gitters durch

Störungsrechnung⁸ oder Variationsrechnung⁴⁹ lieferte jedoch für alle betrachteten Systeme positive Werte.

In der von Lang und Kohn^{8,9} durchgeführten Rechnung wurde für Austausch und Korrelation die Lokale Dichte-Näherung (LDA) benutzt. Wie in Abschnitt 2.2.2 jedoch erwähnt wurde, ist die LDA nur für Systeme gerechtfertigt, bei denen die Variation der Dichte im Bereich einer Fermi-Wellenlänge klein ist. Die Rechnungen zeigen jedoch, daß die Elektronendichte innerhalb einer Fermi-Wellenlänge von der mittleren Dichte im Metall auf Null abfällt. Die Anwendbarkeit der LDA scheint daher nicht gegeben zu sein.

In den Arbeiten von Rose et al.⁵³ und Ferrante und Smith⁵⁴ wurde daher die Lang und Kohn-Rechnung erweitert durch Einbeziehung des ersten nichtverschwindenden Gradientenkorrektur für XC, die analog wie der Korrekturterm $t_2(n)$ für die kinetische Energie bestimmt werden kann. Die damit ermittelten Elektronendichten unterscheiden sich nur geringfügig von den Lang-Kohn-Dichten, so daß sich auch für die Austrittsarbeit nur kleine Korrekturen $\Delta\Phi \approx 0.01 - 0.02\text{eV}$ ergeben. Deutliche Änderungen findet man dagegen für die Oberflächenenergie, da der Ausdruck (2.48) durch einen Beitrag für die XC-Gradientenkorrektur ergänzt wird. Diese Korrekturen sind positiv für alle r_s , jedoch zu klein, um auch die Oberflächenenergie für kleine r_s positiv zu machen.

Der Wert dichte-funktional-theoretischer Rechnungen mit Berücksichtigung von Gradientenkorrekturen ist allerdings umstritten. Zunächst ist die Voraussetzung einer langsamen Variation der Elektronendichte, die für die LDA wie auch für die Gradientenentwicklung gestellt werden muß, an der Metalloberfläche deutlich verletzt. Darüberhinaus gibt es keinen eindeutigen Ansatz für die Gradientenkorrektur des XC-Funktional, und die Ergebnisse können eine starke Abhängigkeit vom benutzten Ansatz zeigen⁵⁵. Grundsätzlich ist auch über die Konvergenzeigenschaften der Gradientenentwicklung nichts bekannt⁵⁶, so daß Kohn und Vashishta von einer Berücksichtigung der Gradientenkorrekturen abraten.

Um den relativen Erfolg der LDA zu verstehen, ist es angebracht, die XC-Energie näher zu betrachten^{57,58}. In der Nähe eines Elektrons ist wegen des Pauli-Prinzips die Wahrscheinlichkeit, dort ein weiteres Elektron mit gleichem Spin zu finden, reduziert. Die gegenseitige Coulomb-Abstoßung der Elektronen führt zu

einer weiteren Reduktion dieser Wahrscheinlichkeit. Jedes Elektron wird also von einem sog. Austausch-Korrelationsloch umgeben. Ein derartiges XC-Loch enthält genau ein Elektron, was als Summenregel aufgefasst werden kann. Die XC-Energie kann nun als Wechselwirkung eines Elektrons mit seinem XC-Loch betrachtet werden. In der LDA wird das XC-Loch des inhomogenen Elektronengases durch das XC-Loch des homogenen Elektronengases approximiert, das ebenfalls die Summenregel erfüllt. Diese Summenregel wird jedoch verletzt, wenn für die Beschreibung des XC-Lochs eines inhomogenen Elektronengases zusätzlich auch Gradientenkorrekturen berücksichtigt werden. Dies wird allgemein als Ursache für den relativen Mißerfolg der Gradientenkorrektur betrachtet.

Der Versuch einer nichtlokalen Beschreibung von XC hat zu einer Reihe von Ansätzen für das XC-Loch geführt^{57,58}, die weiterhin die Summenregel erfüllen. Zwei derartige Ansätze wurden auf die selbstkonsistente Berechnung der Elektronendichteprofile einer Jellium-Metalloberfläche angewendet. Die Rechnung von Ossicini, Bertoni und Gies⁵⁹ lieferte eine Elektronendichte, deren erstes Maximum der Friedeloszillationen im Vergleich zur Lang-Kohn-Dichte⁸ stärker ausgeprägt ist, und ein XC-Potential, das im Vakuum durch das Bildladungspotential $1/4z$ beschrieben wird. Yamashita und Ichimaru⁶⁰ erhielten dagegen eine Elektronendichte, deren erstes Maximum im Vergleich zu Lang und Kohn schwächer und breiter ist. Im Gegensatz zu Ossicini et al. ist die Elektronendichte außerdem im Bereich vor der Jelliumkante größer als die Lang-Kohn-Dichte. In Übereinstimmung mit Ossicini et al. ist dagegen das XC-Potential im Vakuum schwächer als bei Lang und Kohn. In Anbetracht der Differenzen zwischen beiden Arbeiten lassen sich also aus derartigen Rechnungen noch keine eindeutigen Schlußfolgerungen bzgl. der elektronischen Struktur von Metalloberflächen ziehen.

Bei den meisten der bisher diskutierten Rechnungen wurde die Oberfläche eines halbumendlichen Metalls betrachtet. Die k_z -Werte bilden dabei ein kontinuierliches Spektrum. Betrachtet man dagegen einen dünnen Metallfilm, also z.B. in einem Jellium-Modell eine Hintergrundladungsdichte $n_+(z) = \bar{n}\theta(z)\theta(D-z)$, so ergibt sich ein diskretes Spektrum von k_z -Werten, da nur bezüglich des Filmmittelpunkts gerade und ungerade Wellenfunktionen als Lösung der Schrödingergleichung erlaubt sind. Man erspart sich jedoch die Berücksichtigung des asymptotischen Verhalten der Dichte, Potentiale und Wellenfunktionen tief im Metall (Friedel-

oszillationen).

Es ist offensichtlich, daß zur Beschreibung von Metalloberflächen nur genügend dicke Filme geeignet sind. Mit zunehmender Dicke des Films nimmt jedoch auch die Anzahl der zu berücksichtigenden k_z -Werte zu, so daß der Vorteil, den ein diskretes System numerisch bietet, dadurch teilweise wieder zunichte gemacht wird. Für kleine Filmdicken D zeigt das System sogenannte Quantenoszillationen^{61,62}, d.h. charakteristische Größen des Systems wie z.B. das Dipolmoment oder die Austrittsarbeit hängen von der Filmdicke D ab. Bei der Untersuchung des Response einer Oberfläche auf externe Felder ist zudem zu beachten, daß externe Felder mit einem Wellenvektor $\vec{q}_{\parallel}$ parallel zur Oberfläche im Metall typisch auf einer Länge der Größenordnung $1/q_{\parallel}$ abgeschirmt werden (vgl. Abschnitt 5.2). Bei solchen Anwendungen muß die Filmdicke also die Forderung $q_{\parallel}D \gg 1$ erfüllen.

Die Ausführungen dieses Abschnitts waren auf Metalloberflächen in Abwesenheit externer Felder beschränkt. Ziel der Arbeit ist jedoch die Untersuchung des Elektronenresponse auf statische externe Felder. Die bisherigen Ausführungen sind hier dennoch aus mehreren Gründen von Interesse. Zunächst unterstreichen sie die in der Einleitung getroffene Feststellung, daß für ein detailliertes mikroskopisches Verständnis der Metalloberfläche eine selbstkonsistente Berechnung der Elektronendichte und -Potentiale wesentlich ist, wobei allerdings eine Lokale-Dicht Näherung für Austausch und Korrelation genügt, da die Kohn-Sham-Methode mit einer lokalen Näherung für Austausch und Korrelation bereits die entscheidenden Charakteristiken der elektronischen Struktur von Metalloberfläche liefert. Da sich die Berechnung der durch ein statisches externes Feld gestörten Elektronendichte nicht wesentlich von der Berechnung der ungestörten Dichte unterscheidet, lassen sich also die bisher getroffenen Aussagen auch auf diesen Fall übertragen. Schließlich erfordert die genaue Berechnung des Elektronenresponse auch eine entsprechend genaue Kenntnis der ungestörten Oberfläche, so daß also deren Berechnung als Voraussetzung bzw. Input der weiteren Rechnung zu betrachten ist.

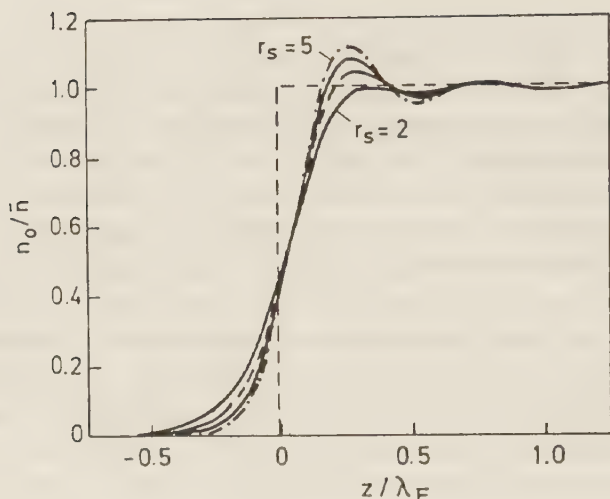


Abb. 1: ungestörte Elektronendichten für $r_s = 2, 3, 4, 5$
(gestrichelt: Jellium-Hintergrund)

3.2. DICHTEN UND POTENTIALE IM FELDFREIEN FALL

Für die ungestörte Elektronendichten, Abb. 1, finden wir gute numerische Übereinstimmung mit den Dichten von Lang und Kohn⁸. Die erreichte Konvergenz ist jedoch aufgrund des hier benutzten Iterationsverfahrens mit einem abgeschirmten Potential um einige Größenordnungen besser. Dabei ist die Budd-Vannimenus Summenregel (2.80) auf einige Prozent genau erfüllt, für die Phasensummenregel (2.78) findet man Abweichungen in der Größenordnung von 0.01%. Bei dem Vergleich mit den Lang-Kohn-Dichten muß allerdings berücksichtigt werden, daß Lage und Höhe der Maxima und Minima der Dichte im Gegensatz zu etwa der Phasensumme in Gl. (2.78) relativ unempfindlich sind.

Der Vergleich der Elektronendichten für verschiedene r_s zeigt deutlich eine Abnahme der Amplitude der Friedelozillationen für hohe Dichten, also kleine r_s . Während für $r_s = 5$ das erste Maximum der Friedelozillationen $n_{max} = 1.12\bar{n}$ ist, liegt es bei $r_s = 2$ unterhalb der Bulkichte $\bar{n}$. Dies gilt allerdings nur für die Oszillationen nahe der Jelliumkante, die Amplitude der Friedelozillationen tief im Metall ist entsprechend Gl. (2.66) fest gegeben. Bei dem noch zu besprechendem

Smith-Modell führt die Dämpfung der Oszillationen für kleine r_s zu einer besseren Übereinstimmung mit den Lang-Kohn Werten (vgl. Abschnitt 3.7.3).

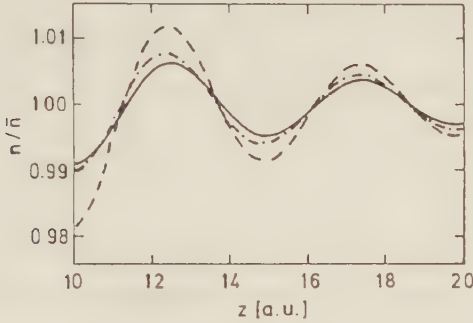


Abb. 2: Friedeloszillationen der selbstkonsistenten Dichte für $r_s = 3$, Vergleich mit Gl. (2.66) (—) und Gl. (2.66') (---)

In Abb. 2 vergleichen wir die selbstkonsistenten Elektronendichten mit der asymptotischen Form (2.66'). Wie dort diskutiert wurde, erhält man die Friedeloszillationen der Elektronendichte durch Integration über alle besetzten Wellenfunktionen $\psi_k(z) = \sin(kz - \gamma_k)$ und anschließende asymptotische Entwicklung nach Potenzen von $\frac{1}{z}$. In Gl. (2.66') wurde dabei nur der erste nichtverschwindende Beitrag der Ordnung z^{-2} berücksichtigt. Um die Qualität dieser Näherung abzuschätzen, wird in Abb. 2 auch der um den nächsthöheren Korrekturterm z^{-3} erweiterte Ausdruck für die Friedeloszillationen gezeigt. Dieser Korrekturterm enthält einen $\cos/z^3$, dessen Amplitude durch die Ableitung der Phase γ_k nach k für $k = k_F$ bestimmt wird. Da jedoch $d\gamma/dk$ unbekannt ist, soll dies hier durch den entsprechenden Ausdruck des IBM's, Gl. (2.60) approximiert werden, also $d\gamma/dk \approx \gamma_F/k_F$. Dies führt zu

$$n(z) = \bar{n} + 3\bar{n} \left(\frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} - \frac{\sin 2(k_F z - \gamma_F) - 4\gamma_F \cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^3} \right). \quad (2.66\ddagger)$$

In dieser Gleichung ist jedoch die Forderung nach Selbstkonsistenz der Friedeloszillationen, die in Gl. (2.66') durch den Faktor ζ berücksichtigt ist, nicht enthal-

ten. Wie Abb. 2 zeigt, ist die Amplitude der Friedeloszillationen der selbstkonsistent berechneten Dichte kleiner als nach Gl. (2.66') bzw. (2.66†) zu erwarten wäre. Die Abweichung nimmt jedoch mit zunehmendem z ab.

r_s	E_s	E_s^H	E_s^T	E_s^{xc}
2	-1132.8	1324.6	-5691.6	3234.2
3	141.6	171.2	-778.9	749.4
4	128.4	42.5	-174.9	260.9
5	79.5	16.8	-49.4	112.1

Tab. 4: Oberflächenenergie E_s und deren elektrostatischer Hartree-, kinetische und XC-Anteil (in erg/cm^2)

Für die Oberflächenenergie, Tab. 4, sind im Vergleich zu Lang und Kohn⁸ Abweichungen zu verzeichnen, maximal 30% für $r_s = 3$. Dies ist auf die unterschiedliche Behandlung des kinetischen Beitrags zur Oberflächenenergie zurückzuführen. Da unser Hauptinteresse dem Response der Elektronen auf externe Felder gilt, haben wir bei der Berechnung des kinetischen Beitrags zur Oberflächenenergie lediglich den Thomas-Fermi-Term (2.3) und die erste nichtverschwindende Gradientenkorrektur (2.20) benutzt. Für $r_s = 2$ überwiegt der negative Beitrag der kinetischen Energie, so daß die Oberflächenenergie insgesamt negativ wird. Entsprechend der Diskussion in den Abschnitten 2.7.3 und 3.1 kann dies auf das Jellium-Modell zurückgeführt werden.

Abb. 3 zeigt einige typische Wellenfunktionen. Wellenfunktionen mit größerem k_z dringen also tiefer ins Vakuum vor.

In Tab. 5 findet man die Austrittsarbeit für verschiedene r_s . Für die Werte in der ersten Spalte wurde dabei Gl. (2.40) benutzt. Mit der Wahl des Potentialbezugspunkts $v_{eff}(+\infty) = -\epsilon_F$ gilt jedoch auch $v_{eff}(-\infty) = \Phi$, so daß die Austrittsarbeit auch aus den asymptotischen Werten des effektiven Potentials bestimmt werden kann. Da die Elektronendichte im Vakuum exponentiell gegen Null abfällt, führt dies auch für das effektive Potential zu einer exponentiellen Abhängigkeit, so daß die Austrittsarbeit aus einem Ansatz $v_{eff}(z) = \Phi + \alpha e^{\beta z}$ für

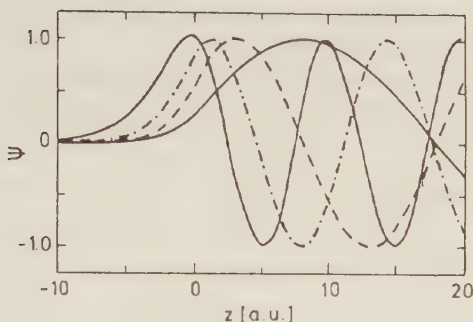


Abb. 3: Wellenfunktionen für $k = k_F/4$,
 $k_F/2$, $\frac{3}{4}k_F$, k_F (für $r_s = 3$)

r_s	Φ Gl. (2.40)	$\Phi_{(exp)}$	$\Phi_{(image)}$
2	4.01	3.89	4.30
3	3.51	3.55	3.82
4	3.01	3.14	3.39
5	2.67	2.72	3.12

Tab. 5: Austrittsarbeit der Metalloberfläche (in eV)

$z \ll 0$ bestimmt werden kann. Andererseits ist jedoch aus der klassischen Elektrostatik³ bekannt, daß eine Punktladung weit außerhalb des Metalls ein Bildpotential $1/4z$ spürt, somit also ein effektives Potential der Form $v_{eff}(z) = \Phi + \frac{1}{4z}$. In Tab. 5 vergleichen wir daher auch die Austrittsarbeit, die sich aus einem exponentiellen Ansatz bzw. Bildpotentialansatz für das effektive Potential ergibt. Man findet für $\Phi_{(exp)}$ gute Übereinstimmung mit den Werten nach Gl. (2.40), während $\Phi_{(image)}$ deutlich größere Werte liefert. Dies entspricht der Tatsache, daß der exponentielle Ansatz den asymptotischen Wert wesentlich schneller erreicht. Vergleicht man die numerisch berechneten effektiven Potentiale mit einem Fit entsprechend dem exponentiellen bzw. Bildpotentialansatz, so ergibt sich auch hier eine deutlich bessere Übereinstimmung für den exponentiellen Ansatz. Wie in Abschnitt 3.1 diskutiert wurde, wird das exponentielle Verhalten des effektiven Potentials statt

des entsprechend der Elektrostatik zu erwartenden Bildpotentials auf die LDA zurückgeführt² (vgl. auch Abschnitt 4.1).

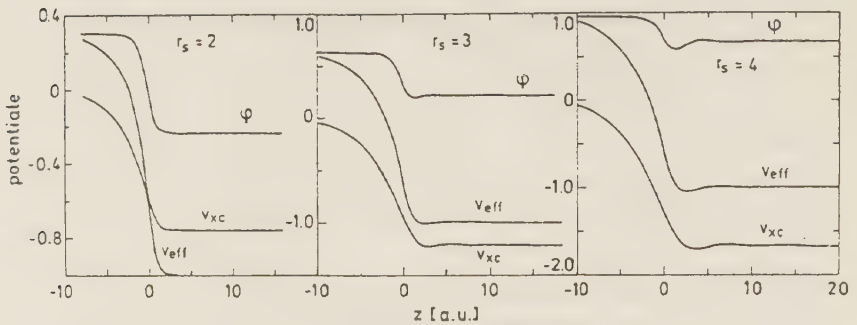


Abb. 4: Potentiale der Metalloberfläche (in Einheiten von ϵ_F)

In Abb. 4 vergleichen wir die Potentiale der Oberfläche. Die Abbildung zeigt nochmals deutlich die Variation der Austrittsarbeit mit r_s . Die Aufspaltung des effektiven Potentials in seine Anteile verdeutlicht die Wichtigkeit von Austausch und Korrelation.

3.3. DICHTEN UND POTENTIALE DER OBERFLÄCHE IN GEGENWART EXTERNER FELDER

Die durch externe Felder modifizierten Elektronendichten, Abb. 5 zeigen ein ähnliches Profil wie die Dichten im feldfreien Fall, sind allerdings im Vergleich dazu ins Metall bzw. Vakuum verschoben, wobei die Richtung offensichtlich vom Vorzeichen des externen Feldes bestimmt wird.

Bei negativen Feldstärken werden die Elektronen in das Metall hinein geschoben. Wegen der zunehmenden Abschirmung des externen Feldes mit wachsendem z werden die Elektronen das externe Feld umso stärker spüren, je tiefer sie im Vakuum liegen. Dies sind die höherenergetischen Elektronen nahe der Fermikante (vgl. Abb. 3). Man kann also annehmen, daß Elektronen, die tiefer im Vakuum liegen, stärker ins Metall geschoben werden. Somit sind also im Bereich kleiner Dichten vor der Jelliumkante die stärksten Änderungen der Dichte zu erwarten, und das Profil wird steiler werden. Man muß dabei allerdings berücksichtigen, daß die Elektronen mit höherem k_z wegen des Faktors $(k_F^2 - k_z^2)$ in Gl. (2.45)

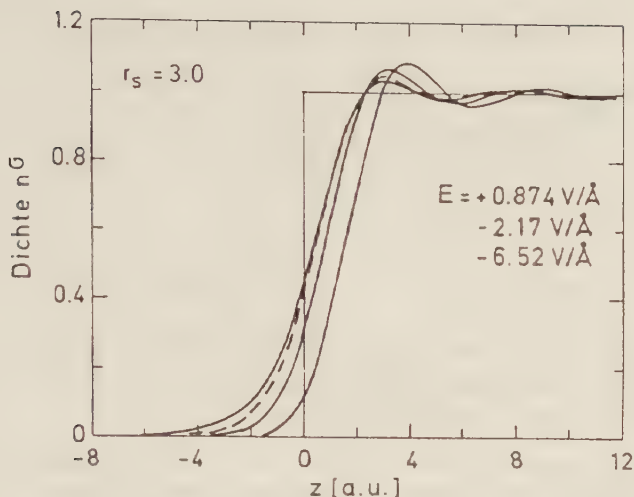


Abb. 5: Elektronendichte für verschiedene externe Felder (Zuordnung siehe Text, gestrichelt: Elektronendichte im feldfreien Fall)

relativ weniger zur Dichte beitragen.

Die Umverteilung der Elektronen ins Metall bei negativen Feldstärken führt auch zu einer Vergrößerung des ersten Maximums der Friedelozillationen. Dies wird besonders deutlich bei den Metallen hoher Dichten. So wächst für $r_s = 2$ das erste Maximum der Friedelozillationen, das für die Oberfläche im feldfreien Fall noch unterhalb der mittleren Dichte im Metall lag, für negative Felder deutlich an.

Die Verschiebung des Elektronenprofils bei Störung durch ein externes Feld wird auch durch die Variation der Phasen der Wellenfunktionen verdeutlicht. Wie die verallgemeinerte Langreth-Phasensummenregel (2.78) zeigt, ist die Phasensumme linear abhängig von der induzierten Ladung σ . In Abb. 6a vergleichen wir Phasen γ_k für die ungestörte Oberfläche mit den Phasen einer gestörten Oberfläche, in Abb. 6b zeigen wir für $r_s = 3$ die Fermiphase γ_F als Funktion der induzierten Ladung.

Wie die Phasensummenregel weiterhin zeigt, verschwindet die Phasensumme

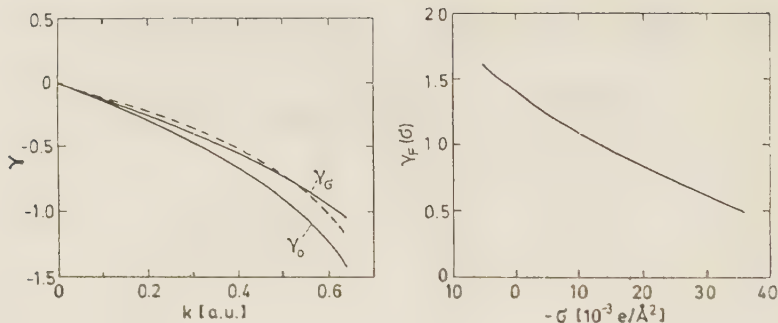


Abb. 6: a) Vergleich der Phasen $\gamma_\sigma(k)$ und $\gamma_0(k)$ für $r_s = 3$
 (— — — Phase des Verschiebungsmodell, Abschnitt 3.6)
 b) Fermiphase als Funktion des externen Feldes

für ein kritische induzierte Ladung $\sigma_{\text{crit}} = -\epsilon_F/4\pi$. Für $r_s = 3$ entspricht dies einer Feldstärke $E_{\text{crit}} \approx 10.5 \text{ V/\AA}$. Für Feldstärken nahe des kritischen Werts konnten keine selbstkonsistenten Elektronendichten ermittelt werden.

Wir schließen diesen Abschnitt mit einem Vergleich unserer Dichten mit den Dichten, die von Gies und Gerhardt²⁴ für einen dünnen Jelliumfilm ermittelt wurden. Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt wurde, erhält man in der Filmgeometrie wegen der Symmetrie bezüglich des Filmmittelpunkts nur Wellenfunktionen, die im Zentrum des Filmes verschwinden, dort also einen Knoten aufweisen, oder Wellenfunktionen, deren Ableitung dort verschwindet. Dies führt zu einer bezüglich des Filmzentrums symmetrischen Dichte, d.h. die Ableitung der Dichte verschwindet dort. Im Fall einer halbinendlichen Jelliumgeometrie zeigt die Dichte jedoch Friedeloszillationen, die durch eine von der induzierten Ladung kontinuierlich abhängenden Fermiphase $\gamma_F(\sigma)$ charakterisiert sind. Man kann also hier nicht erwarten, daß die Ableitung der Dichte an einem festem Punkt analog zum Filmzentrum verschwindet.

3.4. INDUZIERTE DICHTEN, SCHWERPUNKT UND BREITE

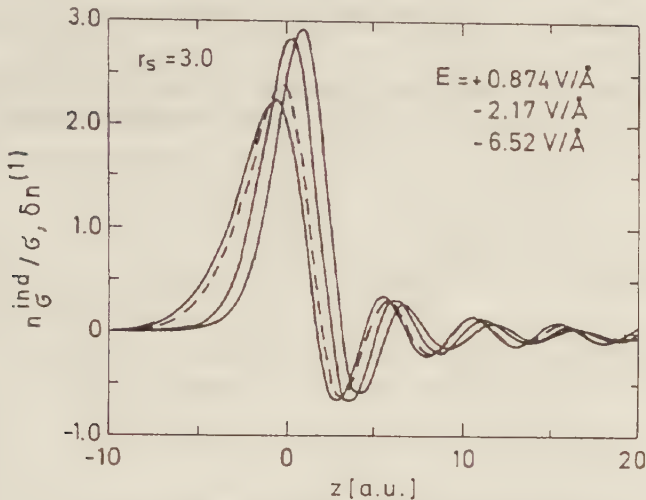


Abb. 7: Normierte induzierte Dichten für verschiedene externe Felder, Vergleich mit der linearen Responsefunktion $\delta n^{(1)}$ (— — —)

Die induzierte Dichte wurde in Abschnitt 2.4 definiert als Differenz

$$n_{\sigma}^{ind}(z) \equiv n_{\sigma}(z) - n_0(z) . \quad (2.49)$$

Bei einer schwachen Störung erwartet man eine lineare Abhängigkeit der induzierten Dichte vom externen Feld, $n_{\sigma}^{ind}(z) \sim E_{ext}$, wie z.B. im Fall der singulären Dichte (2.51). Wir vergleichen daher in Abb. 7 die normierte induzierte Dichte für verschiedene Feldstärken. Wie bei der Elektronendichte ist jedoch auch bei der induzierten Dichte eine Verschiebung in Richtung auf das Metall (bzw. ins Vakuum) für negative (positive) Felder und ein Anwachsen des ersten Maximums festzustellen. Die induzierte Dichte zeigt also eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten für Feldstärken der Größenordnung $E = \epsilon_F / e\lambda_F$, das wir als natürliche Einheit für das elektrische Feld betrachten können.

Wegen der Abhängigkeit der Phasen von der Störung zeigt auch die induzierte

Dichte Friedeloszillationen

$$n_{\sigma}^{ind}(z) = 6\bar{n} \sin[\gamma_F(\sigma) - \gamma_F(0)] \frac{\sin[2k_F z - \gamma_F(\sigma) - \gamma_F(0)]}{(2k_F z)^2} + O\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (3.1)$$

Dabei widersprechen die Oszillationen der induzierten Dichte nicht der Forderung, daß das externe Feld im Inneren des Metalls vollkommen abgeschirmt sein soll.

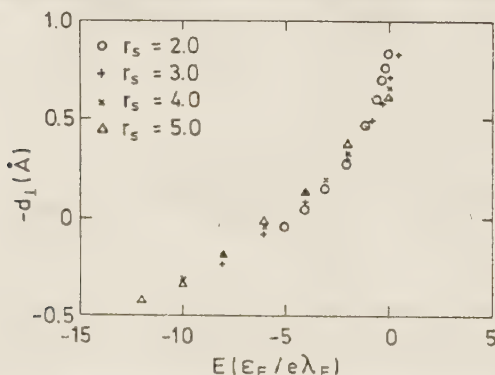


Abb. 8: Schwerpunkt der induzierten Dichte

Das Verhalten der induzierten Dichte läßt sich beschreiben durch den Schwerpunkt

$$d_{\perp}(\sigma) \equiv \frac{\int z n_{\sigma}^{ind}(z) dz}{\int n_{\sigma}^{ind}(z) dz} = \frac{1}{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} z n_{\sigma}^{ind}(z) dz \quad (3.2)$$

und die Breite $\lambda(\sigma)$ des ersten Maximums. In Abb. 8 vergleichen wir den Schwerpunkt der induzierten Dichte für $r_s = 2, 3, 4, 5$ als Funktion des externen Feldes. Dabei haben wir das elektrische Feld in Einheiten von $\epsilon_F / e\lambda_F$ aufgetragen. Die große Ähnlichkeit der Schwerpunkte für die verschiedenen Systeme verdeutlicht wiederum, daß diese Größe als natürliche Einheit des elektrischen Feldes betrachtet werden kann.

Der Schwerpunkt der induzierten Dichte ist in der linearen, nichtlokalen Optik eine zentrale Größe, die den Response des Elektronengases auf externe Felder charakterisiert. Er bestimmt z.B. die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen einem Atom und einer Metalloberfläche^{18,32}, die Energieübertragung durch Anregung von Elektronen-Loch-Paaren im Metall^{18,25,26,27,63} oder die Korrektur der

Fresnelkoeffizienten für die Reflektion und Transmission einer ebenen elektromagnetischen Welle an einer Metalloberfläche^{11,64,65}.

Bei der Berechnung des Schwerpunkts der induzierten Dichte kann man auch von der Budd-Vannimenus Summenregel (2.85) Gebrauch machen, die für beliebige Feldstärken gültig ist. Damit kann man also für den Schwerpunkt der induzierten Dichte auch schreiben

$$d_{\perp}(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \int_{-\infty}^0 z n_{\sigma}^{\text{ind}}(z) dz - \frac{\sigma}{2\bar{n}}. \quad (3.3)$$

Die Gln. (3.2, 3.3) können als Test für die Genauigkeit der selbstkonsistenten Dichten benutzt werden.

Der Schwerpunkt der induzierten Dichte kann auch durch die Potentialdifferenz $\Delta\phi$, die in Gl. (2.36) definiert wurde, ausgedrückt werden

$$d_{\perp}(\sigma) = (\Delta\phi_{\sigma} - \Delta\phi_0)/4\pi\sigma.$$

Von der selbstkonsistenten Berechnung der Elektronendichte ungestörter Jelliumfilme^{61,62} ist jedoch bekannt, daß Oberflächenparameter wie die Potentialdifferenz oder die Austrittsarbeit von der Filmdicke D abhängen (vgl. Abschnitt 3.1). Sie oszillieren daher um die Werte für die halbumendliche Jellium-Oberfläche. Für dünne Filme ($D \approx \lambda_F$) können die Werte dabei bis zu 20% von den Lang-Kohn Werten abweichen, und für $D \approx 3\lambda_F$ gehen die Abweichungen zurück auf einige Prozent. Bei der Berechnung des Schwerpunkts der induzierten Dichte ist jedoch nur die Differenz der Potentialdifferenzen der gestörten und ungestörten Oberfläche entscheidend, und man kann erwarten, daß sich die Oszillationen von $\Delta\phi$ wegheben. Tatsächlich zeigen die Werte von Gies und Gerhardt²⁴ eine gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Auch für die Halbwertsbreite des ersten Maximums der induzierten Dichte als Funktion des elektrischen Feldes E in Einheiten von $\frac{eF}{e\lambda_F}$ findet man ein ähnliches Verhalten für alle r_s , Abb. 9. Im Vergleich zum Schwerpunkt zeigt die Breite nur eine geringe Abhängigkeit von der induzierten Ladung. Für alle $r_s = 2, 3, 4, 5$ weist $\lambda(\sigma)$ ein Minimum auf für $E \approx -5.5, \dots, -6 e_F/e\lambda_F$.

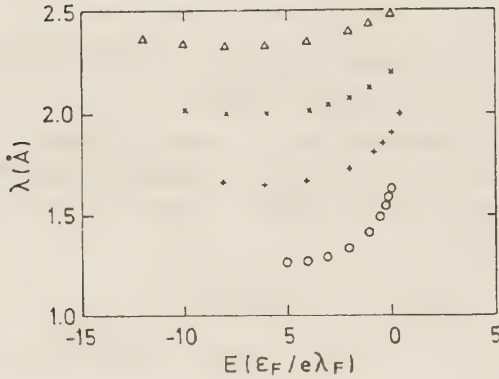


Abb. 9: Halbwertsbreite des ersten Maximums der induzierten Dichte (Symbole wie in Abb. 8)

3.5. LINEARE UND NICHTLINEARE ANTEILE DES RESPONSE

Wie im letzten Abschnitt diskutiert wurde, zeigt die induzierte Dichte deutliche Abweichungen vom linearen Verhalten. Man kann also versuchen, die linearen und quadratischen Beiträge zur induzierten Dichte zu separieren. Zuerst soll dies jedoch von einem allgemeinen Standpunkt aus betrachtet werden.

In der Theorie des linearen Response werden die induzierte Dichte und das externe Potential über eine Suszeptibilität verknüpft gemäß (vgl. auch Kap. 4):

$$n_{ind}(\vec{r}) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}') \phi_{ext}(\vec{r}') d^3 r'.$$

Wegen $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ kann man im statischen Fall die induzierte Dichte auch mit Hilfe einer vektoriellen Responsefunktion $\tilde{\chi}_E(\vec{r}, \vec{r}')$ zur externen Feldstärke in Beziehung setzen

$$n_{ind}(\vec{r}) = \int \tilde{\chi}_E(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}') d^3 r'. \quad (3.4)$$

Dabei ist offensichtlich $\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \cdot \tilde{\chi}_E(\vec{r}, \vec{r}')$.

In der nichtlinearen Optik wird der Strom oft durch eine Verallgemeinerung des Ohm'schen Gesetzes

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E} \vec{E} \quad (3.5)$$

beschrieben. Dabei wurde zur Vereinfachung eine lokale Beziehung angenommen und die Ortsabhängigkeit nicht explizit angegeben. σ ist hier die lineare Leitfähigkeit, und $\chi^{(2)}$ eine tensorielle Suszeptibilität zweiter Ordnung. Wegen der Kontinuitätsgleichung ist mit dem Strom auch die Dichte gegeben.

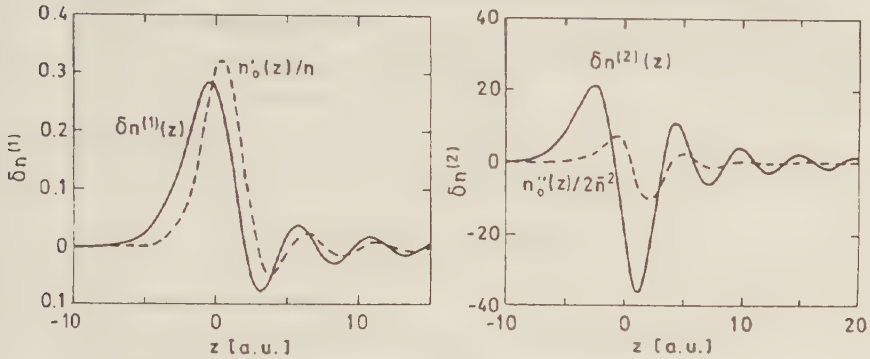


Abb. 10: lineare (a) und nichtlineare (b) Responsefunktionen
(- - - Responsefunktionen des Verschiebungsmodells, Abschnitt 3.6)

Man kann also (3.4) verallgemeinern auf

$$n_{ind}(\vec{r}) = \int \tilde{\chi}_{E,1}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \vec{E}_{ext}(\vec{r}') d^3 r' + \int \int \chi_{E,2}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') : \vec{E}(\vec{r}') \vec{E}(\vec{r}'') d^3 r' d^3 r'' . \quad (3.6)$$

Für die Oberflächengeometrie ist wiederum eine zweidimensionale Fouriertransformation zweckmäßig. Da wir außerdem nur am Response auf eine homogen geladene Platte tief im Vakuum interessiert sind, können wir uns auf die $\vec{q}_{\parallel} = 0$ -Komponente beschränken. In diesem Fall verschwinden die x, y -Komponenten des elektrischen Feldes, so daß man nur die z -Komponente der linearen Responsefunktion $\tilde{\chi}_{E,1}$ und die zz -Komponente des quadratischen Responsetensors $\chi_{E,2}$ benötigt. Darüberhinaus ist die z -Komponente des elektrischen Feldes konstant, so daß es vor das Integral gezogen werden kann. Führt man also gemittelte Responsefunktionen

$$\delta n^{(1)}(z) = 2\pi \int \chi_1(z, z') dz' \quad \text{und} \quad \delta n^{(2)}(z) = (2\pi)^2 \int \chi_2(z, z', z'') dz' dz'' \quad (3.7)$$

ein, so findet man wegen $E_{ext} = 2\pi\sigma$ schließlich

$$n_\sigma(z) = n_0(z) + \sigma \delta n^{(1)}(z) + \sigma^2 \delta n^{(2)}(z) + \dots \quad (3.8)$$

Die lineare Responsefunktion $\delta n^{(1)}$ wurde bereits in Abb. 7 gezeigt. In Abb. 10 vergleichen wir beide Responsefunktionen mit den Responsefunktionen, die sich aus der Annahme ergeben, daß das Dichteprofil durch das externe Feld nur verschoben wird.

Das asymptotische Verhalten der linearen und nichtlinearen Anteile der induzierten Dichte erhält man durch Entwicklung von (3.1) nach σ :

$$\delta n^{(1)}(z) = 6\bar{n} \gamma_F'(0) \frac{\sin 2(k_F z - \gamma_F^0)}{(2k_F z)^2} + 0\left(\frac{1}{z^3}\right), \quad (3.9)$$

$$\delta n^{(2)}(z) = 6\bar{n} \frac{\frac{1}{2} \gamma_F''(0) \sin 2(k_F z - \gamma_F^0) - \gamma_F'^2(0) \cos 2(k_F z - \gamma_F^0)}{(2k_F z)^2} + 0\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (3.10)$$

Wegen der linearen Beziehung zwischen der externen Feldstärke und der induzierten Ladung, die für beliebige Feldstärken gilt, folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta n^{(1)}(z) dz = 1 \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta n^{(2)}(z) dz = 0. \quad (3.11)$$

Die beiden Funktionen können auch dazu benutzt werden, die führenden Terme einer Entwicklung des Schwerpunkts der induzierten Dichte nach der induzierten Ladung zu berechnen:

$$\begin{aligned} d_\perp(\sigma) &= \frac{1}{\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} z n_\sigma^{ind}(z) dz \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} z \delta n^{(1)}(z) dz + \sigma \int_{-\infty}^{+\infty} z \delta n^{(2)}(z) dz + \dots \\ &= d_\perp(0) + \sigma d_\perp'(0) + \dots \end{aligned} \quad (3.12)$$

Das dadurch ermittelte $d_\perp(0)$ ist ebenfalls in Abb. 8 gezeigt.

3.6. VERSCHIEBUNGS-MODELL DER RESPONSEFUNKTIONEN

Wie die Diskussion der gestörten Elektronendichte zeigte, reagiert das Elektronengas auf ein externes Feld in erster Näherung durch eine einfache Verschiebung, so daß die induzierte Dichte durch Subtraktion einer verschobenen Grundzustandsdichte und der Grundzustandsdichte $n_{ind}^{\sigma}(z) \sim n_0(z + \delta z) - n_0(z)$ approximiert werden kann⁶⁶. Im Grenzfall infinitesimaler Verschiebung erhält man dann offensichtlich die lineare Responsefunktion durch Differentiation der ungestörten Dichte, wobei der Proportionalitätsfaktor aus der Normalisierungsbedingung (3.11) bestimmt werden kann

$$\delta n^{(1)}(z) \approx \frac{1}{\bar{n}} \frac{d}{dz} n_0(z). \quad (3.13)$$

Tief im Metall ist die gestörte Dichte wie die ungestörte Dichte durch Friedel-oszillationen (2.66) charakterisiert, die sich nur in der Phase $\gamma_F(\sigma)$ unterscheiden. In diesem Bereich ist also der Ansatz (3.13) exakt und die lineare Responsefunktion ist also gegeben durch

$$\delta n^{(1)}(z) = -6k_F \frac{\sin 2(k_F z - \gamma_F^0)}{(2k_F z)^2} + O\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (3.9')$$

Vergleich mit (3.9) liefert dann den ersten Koeffizienten der Entwicklung der störungsabhängigen Fermiphase nach σ :

$$\gamma_F'(0) = -\frac{k_F}{\bar{n}}. \quad (3.14)$$

Da der Faktor $\bar{n}^{-1}$ hier auf die Normierung von $n_0'(z)$ auf 1 zurückzuführen ist, gilt Gl. (3.14) jedoch nicht für die Phase des selbstkonsistenten bestimmten linearen Anteils $\delta n^{(1)}$ nach Gl. (3.9). Dies wird auch durch Abb. 10 verdeutlicht.

Da auch die Nichtlinearität des Response in erster Näherung durch eine Verschiebung der mit σ skalierten induzierten Dichte beschreibbar ist, ist es naheliegend, auch für die nichtlineare Responsefunktion einen Ansatz analog (3.13) zu versuchen, also $\delta n^{(2)}$ durch die Ableitung der linearen Responsefunktion zu beschreiben. Aus Dimensionsgründen ist dabei wiederum ein Faktor $\bar{n}^{-1}$ erforderlich. Die genaue Proportionalitätskonstante kann hier jedoch nicht aus einer Normalisierungsbedingung bestimmt werden, da das Integral über $\delta n^{(2)}$ entsprechend Gl. (3.11) verschwindet. Stattdessen betrachtet man wiederum den asymptotischen Bereich tief im Metall, indem der Ansatz exakt ist. Koeffizientenvergleich

der zweiten Ableitung der Grundzustandsdichte mit (3.10) liefert dann einen Faktor $1/2\bar{n}$, also

$$\delta n^{(2)}(z) \approx \frac{1}{2\bar{n}} \frac{d}{dz} \delta n^{(1)}(z) \approx \frac{1}{2\bar{n}^2} \frac{d^2}{dz^2} n_0(z). \quad (3.15)$$

Der Vergleich zeigt außerdem, daß die zweite Ableitung der Fermiphase nach der induzierten Ladung verschwindet

$$\gamma_F''(0) = 0. \quad (3.16)$$

Die Ansätze (3.13, 3.15) für die lineare und nichtlineare Responsefunktionen können nun auch benutzt werden, um die Abhängigkeit des Schwerpunkts $d_{\perp}(\sigma)$ von der Störung zu berechnen, bzw. die Taylorkoeffizienten $d_{\perp}(0)$ und $d'_{\perp}(0)$ gemäß (3.12)

$$d_{\perp}(\sigma) = 0 - \frac{\sigma}{2\bar{n}}. \quad (3.17)$$

Falls das Elektronengas auf eine externe Störung also durch eine einfache Verschiebung reagieren würde, so würde also der Schwerpunkt $d_{\perp}(0)$ der linearen Responsefunktion also an der Jelliumkante liegen in Gegensatz zu den Ergebnissen in Abschnitt 3.4 (und Kapitel 4). Ein Vergleich mit Gln. (3.2, 3.3) zeigt außerdem, daß die Verschiebung des Schwerpunkts mit variierendem externen Feld auf Grund der Verformung des Elektronenprofils allein auf den Beitrag des Intervalls $(-\infty, 0)$ zurückzuführen ist. Schließlich gibt Gl. (3.17) auch eine Erklärung dafür, wieso der Schwerpunkt der induzierten Dichte als Funktion des elektrischen Feldes $E/\frac{\epsilon_F}{e\lambda_F}$ für alle r_s ein ähnliches Verhalten zeigt. Wegen $\sigma = E/4\pi$ und $\frac{\epsilon_F}{\lambda_F} = \frac{3\pi}{4}\bar{n}$ folgt

$$d_{\perp}(\sigma) = -\frac{3a_B}{32\pi} \frac{E}{\epsilon_F/e\lambda_F}. \quad (3.18)$$

In diesen Einheiten hängt also der Schwerpunkt linear vom externen Feld ab mit einer von r_s unabhängigen Proportionalitätskonstanten.

Wir wollen abschließend die hier gewonnenen Aussagen über die Abhängigkeit der Fermiphase von der induzierten Ladung, Gln. (3.14, 3.16), zusammen mit der Phasensummenregel (2.78) noch für eine Diskussion der Phasen $\gamma(k, \sigma)$ benutzen. Differentiation der Summenregel nach σ liefert

$$\int_0^{k_F} k \frac{d\gamma(k, \sigma)}{d\sigma} dk = -\pi^2.$$

Dies kann zusammen mit Gl. (3.14) durch einen Ansatz $\frac{d\gamma}{d\sigma} = -\frac{k}{\bar{n}}$ erfüllt werden und legt damit für die Phasen einen Ansatz

$$\gamma(k, \sigma) = \gamma(k, 0) - \sigma \frac{k}{\bar{n}} \quad (3.19)$$

nahe. Der Vergleich mit den tatsächlich berechneten Phasen in Abb. 6 zeigt jedoch, daß der Ansatz nur näherungsweise gerechtfertigt ist. Im allgemeinen findet man auch $\gamma'_F(0) \neq -k_F/\bar{n}$.

3.7. VARIATIONSANSATZ NACH SMITH

Wie im Überblick zur Berechnung der elektronischen Struktur von Metalloberflächen im Rahmen des Dichte-Funktional-Formalismus bereits erwähnt wurde, bietet die minimalisierende Eigenschaft der Grundzustandsdichte für die Energie einen direkten und verhältnismäßig einfachen Zugang. Dieser wurde zuerst von Smith (1969) für die Berechnung charakteristischer Größen des Oberflächenpotentials einer ungestörten Oberfläche wie der Austrittsarbeit vorgeschlagen. Smith wählte dazu einen einparametrischen, exponentiellen Ansatz für die Elektronendichte

$$n(z) = \begin{cases} \frac{\bar{n}}{2} e^{+\beta z} \\ \bar{n} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-\beta z}\right) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < 0 \\ z > 0 \end{cases} \quad (3.20)$$

und minimalisierte die Oberflächenenergie (2.48) als Funktion des Parameters β . Für das Funktional $G[n]$, welches die Beiträge der kinetischen, Austausch- und Korrelationsenergie zur Gesamtenergie beschreibt, verwendete er die LDA (2.18), und berücksichtigte zusätzlich den ersten nichtverschwindenden Term der Gradientenentwicklung der kinetischen Energie (2.20). Die berechneten Oberflächenenergien sind jedoch negativ für $r_s < 2.6$. (vgl. aber Diskussion zu Gl. (2.81) in Abschnitt 2.7.3)

Der Einfluß des zweiten nichtverschwindenden Terms der Gradientenentwicklung der kinetischen Energie (2.21) wurde in einer Arbeit von Ma und Sahní³⁷ untersucht. Dabei zeigten sich insbesondere für große r_s beträchtliche Unterschiede, und es ergab sich eine verbesserte Übereinstimmung der Austrittsarbeiten mit den Ergebnissen von Lang und Kohn^{8,9}. Die Ergänzung des von Smith benutzten Ausdrucks für die Oberflächenenergie durch Gradientenkorrekturen für XC wurde von Paasch und Hietschold⁶⁷ (siehe auch Abschnitt 10.4 in⁵⁵) untersucht.

Eine Verallgemeinerung des Smith-Modells auf gestörte Oberflächen wurde 1984 von Dzhevakhidze, Kornyshev und Tsitsushvili²¹ vorgenommen. In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit des Variationsparameters und des Schwerpunkts der induzierten Dichte vom äußerem Feld bzw. der induzierten Ladung diskutiert.

Ebenfalls 1984 wurde von Schmickler und Henderson ein erweitertes Smith-Modell mit einem sechsparametrischen Ansatz für die Elektronendichte vorgeschlagen, wobei der exponentielle Abfall der ursprünglichen Smith-Dichte (3.20) im Metall durch einen zusätzlichen $\cos(\alpha z)$ Faktor modifiziert wurde, um den Friedeloszillationen der selbstkonsistenten Elektronendichten Rechnung zu tragen. Für die Austrittsarbeiten der ungestörten Oberflächen ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lang und Kohn^{8,9}, falls bei der Oberflächenenergie auch der Beitrag der zweiten nichtverschwindenden Gradientenkorrektur zur kinetischen Energie von Ma und Sahn³⁷ berücksichtigt wurde. Andernfalls fallen die Austrittsarbeiten wesentlich zu klein aus. Für die gestörte Oberfläche wurde das Zentrum der induzierten Dichte $d_{\perp}$ berechnet, wobei bei Berücksichtigung von t_4 für schwache Felder ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit Lang und Kohn¹⁰ erzielt wurde.

In diesem Abschnitt untersuchen wir den Elektronenresponse im Rahmen des Smith-Modells, d.h. wir wählen für die Elektronendichte einen einparametrischen Ansatz

$$n_{\sigma}(z) = \begin{cases} \frac{\bar{n}}{2} e^{\beta(z-z_0)} \\ \bar{n} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-\beta(z-z_0)} \right) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < z_0 \\ z > z_0 \end{cases} \quad (3.21)$$

Diese Dichte und ihre Ableitung sind stetig für $z = z_0$ und geht für $|z| \rightarrow \infty$ gegen Null bzw. die mittlere Elektronendichte im Metall (vgl. Abschnitt 2.2.1). Wegen des Ladungsausgleichs gilt außerdem

$$z_0 = -\frac{\sigma}{\bar{n}}.$$

Dies ist bis auf einen Faktor 2 identisch zum Schwerpunkt der induzierten Dichte (3.17), sofern das Elektronengas auf die externen Felder nur durch eine Verschiebung des Profils reagiert. Der verbleibende Parameter $\beta(\sigma)$ kann entsprechend dem Hohenberg-Kohn-Theorem⁵ durch Minimalisierung der Oberflächenenergie (2.48) bestimmt werden. Wir verwenden dazu das von Smith²³ und Dz-

havakhidze et al.²¹ benutzte Energiefunktional sowie zusätzlich die zweite Gradientenkorrektur zur kinetischen Energie (2.21) von Ma und Sahn^{36,37}. Eine andere Möglichkeit bieten die Budd-Vannimenus Summenregeln (vgl. Abschnitt 2.7). Das Ziel dieses Abschnitts ist also ein Vergleich einiger verschiedener Möglichkeiten, den Parameter β zu bestimmen. Zudem vergleichen wir den Schwerpunkt der induzierten Dichte für die verschiedenen Methoden mit den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnung. Dieser Abschnitt kann daher auch umgekehrt als Test für die selbstkonsistente Rechnung betrachtet werden.

3.7.1. MINIMALISIERUNG DER OBERFLÄCHENERGIE

Wir betrachten zuerst die Bestimmung des Parameters β durch Minimalisierung der Oberflächenenergie

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(z) \left(n(z) - n_+(z) \right) dz + \int_{-\infty}^{+\infty} \left(n(z) \epsilon(n(z)) - \bar{n} \epsilon(\bar{n}) \theta(z) \right) dz, \quad (2.48)$$

und behandeln zunächst die ungestörte Oberfläche mit $(\sigma, z_0) = 0$.

3.7.1.1. METALLOBERFLÄCHE IM FELDFREIEN FALL

Aus der Smith-Dichte Gl. (3.20) erhält man mit Hilfe der Gl. (2.35) das elektrostatische Potential (wir setzen hier $\phi(-\infty) = 0$)

$$\phi(z) = \begin{cases} -\frac{2\pi\bar{n}}{\beta_0^2} e^{+\beta_0 z} \\ -\frac{4\pi\bar{n}}{\beta_0^2} + \frac{2\pi\bar{n}}{\beta_0^2} e^{-\beta_0 z} \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < 0 \\ z > 0. \end{cases} \quad (3.22)$$

Damit läßt sich der Hartree-Term elementar integrieren

$$E_{s,H} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(z) \left(n(z) - n_+(z) \right) dz = \frac{\pi\bar{n}^2}{2\beta_0^3}. \quad (3.23)$$

Wir betrachten als nächstes den Thomas-Fermi-Beitrag zur kinetischen Energie. Die Substitution $x = \beta_0 z$ zeigt sofort, daß der Beitrag proportional ist zu $\bar{n}^{5/3}/\beta_0$. Der Beitrag des $(-\infty, 0)$ -Intervalls kann hierbei elementar integriert

werden, für den Beitrag I_{t_0} des $(0, +\infty)$ -Intervalls verweisen wir auf Anhang C,

$$\begin{aligned}
 E_{s,t_0} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \left(n^{5/3}(z) - \bar{n}^{5/3} \theta(z) \right) dz \\
 &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\bar{n}^{5/3}}{\beta_0} \left\{ \int_{-\infty}^0 \left(\frac{1}{2} e^x \right)^{5/3} dx + \int_0^{+\infty} \left[\left(1 - \frac{1}{2} e^{-x} \right)^{5/3} - 1 \right] dx \right\} \\
 &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\bar{n}^{5/3}}{\beta_0} \left(\frac{3}{5} 2^{-5/3} + I_{t_0} \right).
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Die Berechnung des Austauschterms verläuft analog zur Berechnung des Thomas-Fermi-Terms und liefert

$$\begin{aligned}
 E_{s,x} &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(n^{4/3}(z) - \bar{n}^{4/3} \theta(z) \right) dz \\
 &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\bar{n}^{4/3}}{\beta_0} \left(\frac{3}{4} 2^{-4/3} + I_x \right).
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Auch der Beitrag der Korrelationsenergie in der Wignerparametrisierung,

$$E_{s,c} = -0.44 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{n(z)}{7.8 + r_s(n(z))} - \frac{\bar{n}}{7.8 + r_s} \theta(z) \right) dz$$

kann analytisch ermittelt werden. Man erhält hier wiederum eine Proportionalität zu $1/\beta_0$, die Abhängigkeit von der mittleren Elektronendichte im Metall kann hier jedoch im Gegensatz zu den bisher besprochenen Beiträgen nicht einfach abgespalten werden. Die Integration ergibt also einen Beitrag der Form $E_{s,c} = \frac{e_c(\bar{n})}{\beta_0}$. Für die Details verweisen wir wieder auf Anhang C.

Der erste und zweite Gradiententerm liefern

$$E_{s,t_2} = \frac{1}{72} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{n(z)} \left(\frac{dn}{dz} \right)^2 dz = \frac{\bar{n} \ln 2}{72} \beta_0 \tag{3.26}$$

$$E_{s,t_4} = \frac{2^{5/3} - 1}{3600\pi^2} k_F \beta_0^3. \tag{3.27}$$

Insgesamt erhält man für die Oberflächenenergie der ungestörten Smith-Dichte

$$\begin{aligned}
 E_s(\beta_0) &= \frac{\frac{1}{2} \pi \bar{n}}{\beta_0^3} + \frac{-1.642 \bar{n}^{5/3} + 0.2502 \bar{n}^{4/3} + e_c}{\beta_0} + \frac{\bar{n} \ln 2}{72} \beta_0 + \frac{2^{5/3} - 1}{3600\pi^2} k_F \beta_0^3 \\
 &= \frac{e_H}{\beta_0^3} + \frac{e_{t_0 xc}}{\beta_0} + e_{t_2} \beta_0 + e_{t_4} \beta_0^3.
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Hierbei wurden in den einzelnen Beiträgen zur Oberflächenenergie die Faktoren zu Potenzen von β_0 abgespalten und mit e 's bezeichnet. Diese Koeffizienten sind dabei abhängig von der mittleren Elektronendichte im Metall bzw. vom Wigner-Seitz-Radius.

Die Forderung nach einem Energieminimum bedeutet also $\frac{dE}{d\beta_0} = 0$ und liefert eine kubische Gleichung für β_0^2 , die am einfachsten numerisch gelöst werden kann

$$3e_{t_4}\beta_0^6 + e_{t_2}\beta_0^4 - e_{t_0xc}\beta_0^2 - 3e_H = 0 \quad (3.29)$$

Vernachlässigt man den Beitrag der zweiten Gradientenkorrektur, so reduziert sich dies auf eine quadratische Gleichung, die eine positive Wurzel hat:

$$\beta_0 = \sqrt{\frac{e_{t_0xc}}{2e_{t_2}}} + \sqrt{\left(\frac{e_{t_0xc}}{2e_{t_2}}\right)^2 + \frac{3e_H}{e_{t_2}}} \quad (3.30)$$

3.7.1.2. OBERFLÄCHEN IN GEGENWART EXTERNER FELDER

Im allgemeinen Fall müssen bei der Berechnung des elektrostatischen Potentials nach Gl. (2.35) positiv und negativ geladene Oberflächen getrennt behandelt werden. Für $z_0 = -\sigma/\bar{n} < 0$ erhält man

$$\phi(z) = \begin{cases} -\frac{2\pi\bar{n}}{\beta^2}e^{+\beta(z-z_0)} + 4\pi\sigma z \\ +\frac{2\pi\bar{n}}{\beta^2}(e^{+\beta(z-z_0)} - 2) - 2\pi\bar{n}(z^2\theta(-z) + z_0^2) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < z_0 \\ z > z_0, \end{cases} \quad (3.31)$$

und für $z_0 = -\sigma/\bar{n} > 0$

$$\phi(z) = \begin{cases} -\frac{2\pi\bar{n}}{\beta^2}e^{+\beta(z-z_0)} + 2\pi\bar{n}z^2\theta(z) + 4\pi\sigma z \\ \frac{2\pi\bar{n}}{\beta^2}(e^{-\beta(z-z_0)} - 2) - 4\pi\bar{n}z_0\frac{z_0}{2} \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < z_0 \\ z > z_0. \end{cases} \quad (3.32)$$

Die Beiträge der Gradientenkorrekturen t_2 , t_4 zur Oberflächenenergie bleiben unverändert. Die Beiträge des Thomas-Fermi-Terms der kinetischen Energie und von Austausch und Korrelation liefern die selben Terme wie im Fall der ungestörten Oberfläche sowie Terme unabhängig vom Variationsparameter β . Die wesentlichen

Änderungen kommen daher durch den Beitrag des Hartreeterms

$$E_{s,H} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(z) \left(n(z) - n_+(z) \right) dz$$

$$= \begin{cases} \pi \bar{n}^2 \left(\frac{5/2 - 2e^{\beta z_0}}{\beta^3} + \frac{4}{3} z_0^3 + \frac{4z_0}{\beta^2} \right) \\ \pi \bar{n}^2 \left(\frac{5/2 - 2e^{-\beta z_0}}{\beta^3} + \frac{2}{3} z_0^3 \right) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z_0 < 0 \\ z_0 > 0. \end{cases} \quad (3.33)$$

Differentiation der Oberflächenenergie nach β liefert als Minimumsbedingung

$$f(\beta) = 3e_{t_4}\beta^6 + e_{t_2}\beta^4 - e_{t_0xc}\beta^2 + \pi \bar{n}^2 \left[\left(6 + 2\beta|z_0| \right) e^{-\beta|z_0|} - 8\beta z_0 \theta(-z_0) - 7.5 \right] = 0, \quad (3.34)$$

welche numerisch mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens gelöst werden kann.

Für kleine Felder erhält man als Taylorentwicklung

$$\beta(\sigma) = \beta_0 - \sigma \frac{2\pi}{9e_{t_4}\beta_0^4 + 2e_{t_2}\beta_0^2 - e_{t_0xc}} + \dots \quad (3.35)$$

Für stark negative Felder $E \ll 0$ kann in Gl. (3.34) der Exponent vernachlässigt werden und die Bestimmungsgleichung reduziert sich auf eine kubische Gleichung für β^2 . Vernachlässigt man außerdem die zweiten Gradientenkorrektur, so erhält man wieder eine quadratische Gleichung für β^2 mit einer positiven Wurzel

$$\beta(-\infty) = + \sqrt{\frac{e_{t_0xc}}{2e_{t_2}}} + \sqrt{\left(\frac{e_{t_0xc}}{2e_{t_2}} \right)^2 + \frac{7.5\pi \bar{n}^2}{e_{t_2}}}. \quad (3.36)$$

Somit strebt β gegen einen asymptotischen Wert $\beta(-\infty)$, und die Smith-Dichte reagiert auf solche Felder nur noch durch eine einfache Verschiebung.

3.7.2. BUDD-VANNIMENUS SUMMENREGEL

Wir betrachten zuerst wieder die ungestörte Oberfläche, für die wir die Budd-Vannimenus Summenregel

$$\phi(0) - \phi(+\infty) = \bar{n} \frac{d}{dn} \bar{\epsilon}(\bar{n}) \quad (2.80)$$

zur Bestimmung von β_0 heranziehen. Aus Gl. (3.22) erhält man für die Potentialdifferenz zwischen Jelliumkante und Metallinnerem

$$\phi(0) - \phi(+\infty) = \frac{2\pi \bar{n}}{\beta_0^2}.$$

Benutzt man wiederum die Wignerparametrisierung für die Korrelationsenergie, so steht auf der rechten Seite

$$\bar{n} \frac{d\bar{\epsilon}}{d\bar{n}} = \frac{1}{5} (3\pi^2 \bar{n})^{2/3} - \frac{1}{4} \left(\frac{3\bar{n}}{\pi} \right)^{1/3} - 0.44 \frac{r_s/3}{(7.8 + r_s)^2}.$$

Dies wird negativ für $r_s > 4.25$, so daß für große r_s das Smithmodell keine physikalisch sinnvolle Lösungen zuläßt. Für $r_s < 4.25$ ist offensichtlich

$$\beta_0 = \left(2\pi \bar{n} / \frac{d\bar{\epsilon}}{d\bar{n}} \right)^{1/2}. \quad (3.37)$$

Für gestörte Oberflächen benutzt man die Budd-Vannimenus Summenregel

$$\int_0^{+\infty} z n_\sigma^{\text{ind}}(z) dz = -\frac{\sigma^2}{2\bar{n}}, \quad (2.85)$$

die mit $n_\sigma^{\text{ind}}(z) = n_\sigma(z) - n_0(z)$ folgende Bestimmungsgleichung liefert

$$f(\beta) = \begin{cases} \frac{1}{\beta^2} (e^{-\beta z_0} - 2) + \frac{1}{\beta_0^2} = 0 \\ \frac{e^{+\beta z_0}}{\beta^2} - \frac{1}{\beta_0^2} - z_0^2 = 0 \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z_0 > 0 \\ z_0 < 0. \end{cases} \quad (3.38)$$

Da dies explizit von dem Variationsparameter β_0 der ungestörten Oberfläche abhängt, kann man für β_0 auch das Ergebnis der Oberflächenenergie-Minimalisierung benutzen. Dies ist jedoch umgekehrt nicht möglich.

Eine Taylorentwicklung des Variationsparameters für kleine σ liefert

$$\beta(\sigma) = \beta_0 - \frac{\beta_0^2}{2\bar{n}} \sigma - \frac{\beta_0^3}{4\bar{n}^2} \sigma^2 + \dots$$

Für starke negative Felder $E \ll 0$ kann wiederum der Exponent in Gl. (3.38) vernachlässigt werden, so daß

$$\beta(-\infty) = \sqrt{2} \beta_0.$$

r_s	E_s ohne t_4		E_s mit t_4		Budd-Vannimenus	
	$\beta(0)$	$\beta(-\infty)$	$\beta(0)$	$\beta(-\infty)$	$\beta(0)$	$\beta(-\infty)$
2	1.246	2.341	1.182	1.919	1.337	1.892
3	1.219	1.998	1.032	1.469	1.429	2.021
4	1.271	1.809	0.923	1.210	2.536	3.586
5	1.339	1.700	0.839	1.041	--	--

Tab. 6: Smith-Dichte Parameter $\beta(\sigma)$ (in a.u.)

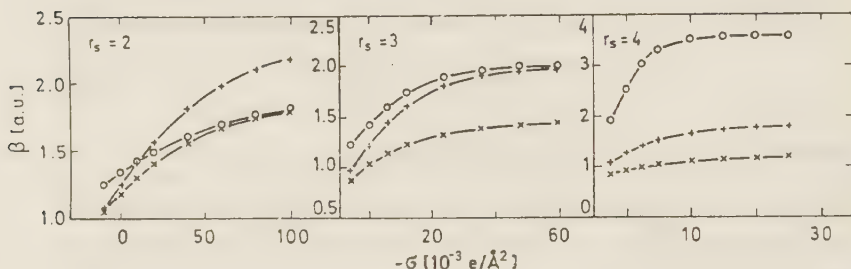


Abb. 11: Variationsparameter $\beta(\sigma)$ der Smith-Dichte:

(+) E_s ohne t_4 , (x) E_s mit t_4 , (o) Budd-Vannimenus

3.7.3. ERGEBNISSE

In Abb. 11 zeigen wir den Variationsparameter als Funktion des Feldes für $r_s = 2, 3, 4$ und vergleichen außerdem in Tab. 6 β_0 und die asymptotischen $\beta(-\infty)$ für die verschiedenen Methoden. Bei allen drei Methoden wird also das Elektronenprofil mit zunehmend negativem Feld steiler, und für extrem negative Felder reagieren die Elektronen nur noch durch eine einfache Verschiebung. Beide Resultate stimmen mit den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnung überein.

Offensichtlich führt die Vernachlässigung der zweiten Gradientenkorrektur zu einer wesentlich stärkeren Variation von β mit σ . Für große r_s wird also bei Berücksichtigung von t_4 der Response des Elektronengases hauptsächlich durch die Verschiebung (z_0) verursacht. Zu bemerken ist schließlich, daß die Abhängigkeit des Variationsparameter $\beta(0)$ von r_s für die drei Methoden verschieden ist. Die

dimensionslose Größe $\beta(0)/k_F$ wächst jedoch in allen drei Fällen monoton mit r_s .

3.7.4. SCHWERPUNKT DER INDUZIERTEN DICHTEN

Wir betrachten nun den Schwerpunkt der induzierten Dichte, für den sich im Smith-Modell ein einfacher analytischer Ausdruck ergibt

$$d_{\perp}(\sigma) = -\frac{\bar{n}}{\sigma} \left(\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\beta_0^2} \right) - \frac{\sigma}{2\bar{n}} = \frac{1}{z_0} \left(\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\beta_0^2} \right) + \frac{z_0}{2}. \quad (3.39)$$

Offensichtlich beschreibt der erste Term die Variation des Schwerpunkts aufgrund der Verformung des Elektronenprofils, während der zweite Term allein durch die Verschiebung verursacht wird, wie auch ein Vergleich mit Gl. (3.17) zeigt.

Eine Taylorentwicklung des Schwerpunkts für kleine Felder liefert

$$d_{\perp}(\sigma) = d_{\perp}(0) + \sigma d'_{\perp}(0) + \sigma^2 d''_{\perp}(0) + \dots$$

mit $(\beta'(0) = \frac{d\beta}{dz_0})$

$$d_{\perp}(0) = \frac{2}{\bar{n}\beta_0^3} \beta'(0),$$

$$d'_{\perp}(0) = -\frac{1}{\bar{n}} \left(\frac{1}{2} + \frac{6\beta'^2(0)/\beta_0 - 2\beta''(0)}{2\beta_0^3} \right)$$

und

$$d''_{\perp}(0) = \frac{18\beta'(0)\beta''(0) - 2\beta_0\beta'''(0) - 24\beta'^3/\beta_0}{3\beta_0^4\bar{n}^2}.$$

Dabei ist zu beachten, daß die Entwicklungskoeffizienten $d_{\perp}(0), d'_{\perp}(0), \dots$ von der Methode abhängen, mit der $\beta(\sigma)$ bestimmt wurde.

Für den Fall, daß β mit der Budd-Vannimenus Summenregel (2.80) bestimmt wurde, liefert dies

$$d_{\perp}(\sigma) = -\frac{1}{\beta_0} - \frac{3}{2\bar{n}}\sigma - \frac{13\beta_0}{24\bar{n}^2}\sigma^2 + \dots \quad (3.40)$$

Im Fall der Oberflächenenergie-Minimalisierung erhält man für den ersten Koeffizienten der Entwicklung

$$d_{\perp}(0) = \frac{4\pi\bar{n}^2/\beta_0^3}{9e_{t_4}\beta_0^4 + 2e_{t_2}\beta_0^2 - e_{t_0xc}}. \quad (3.41)$$

r_s	selbstkonsistente	Smith Modell		
	Rechnung	E_s ohne t_4	E_s mit t_4	Budd-V.
2	-0.835	-0.972	-0.875	-0.396
3	-0.712	-0.767	-0.672	-0.370
4	-0.658	-0.458	-0.501	-0.209
5	-0.613	-0.237	-0.384	— — —

Tab. 7: Schwerpunkt der induzierten Dichte $d_{\perp}(0)$ im linearen Response (in Å)

In Tab. 7 vergleichen wir den Schwerpunkt der induzierten Dichte im Smith-Modell mit dem Schwerpunkt der selbstkonsistenten induzierten Dichte.

Für starke negative Felder wird der Schwerpunkt unabhängig von der Methode, mit welcher β bestimmt wurde und hängt linear von der Feldstärke ab

$$d_{\perp}(\sigma) \approx \frac{z_0}{2} \quad \text{für } \sigma \ll 0.$$

Wie ein Vergleich mit Gl. (3.17) zeigt, reagiert das Elektronengas im Smith-Modell auf starke externe Felder also nur durch eine Verschiebung des Elektronenprofils. Dies entspricht der Existenz eines asymptotischen Werts $\beta(-\infty)$ für den Variationsparameter.

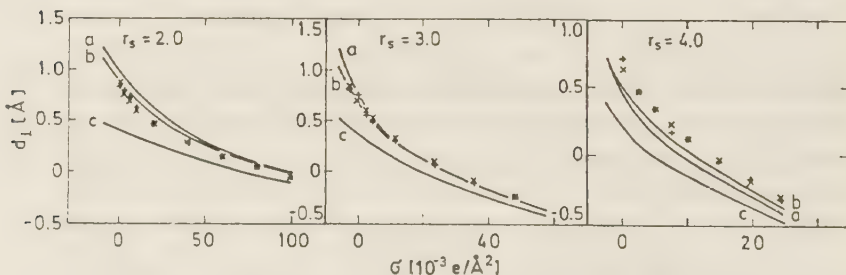


Abb. 12: Schwerpunkt der induzierten Dichten im Smithmodell
a) E_s ohne t_4 , b) E_s mit t_4 , c) Budd-Vannimenus

In Abb. 12 vergleichen wir den Schwerpunkt der induzierten Dichte für die ver-

schiedenen Methoden mit den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnung. Für alle r_s und alle σ liefert die Budd-Vannimenus Summenregel den Schwerpunkt, der am weitesten in Richtung auf das Metall geschoben ist, wogegen der Schwerpunkt im Fall der Oberflächenenergie-Minimalisierung sich durch Berücksichtigung der zweiten Gradientenkorrektur nicht wesentlich ändert. Die Übereinstimmung mit dem Schwerpunkt der selbstkonsistenten Dichten hängt hier jedoch ab von r_s .

Bei der Diskussion der ungestörten Dichten wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Friedeloszillationen für hohe Dichten (kleine r_s) wenig ausgeprägt sind. Das Smith-Modell liefert daher für diese Systeme eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnungen von Lang und Kohn⁸. Man könnte daher auch für den Schwerpunkt der induzierten Dichte eine bessere Übereinstimmung des Smith-Modells mit den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnung erwarten. Diese Erwartung wird jedoch nur teilweise erfüllt. Dies dürfte auf zwei Effekte zurückzuführen sein. Erstens sind für negative Feldstärken die Friedeloszillationen wesentlich stärker ausgeprägt als im Fall der ungestörten Oberfläche. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt wurde, ist dieser Effekt besonders deutlich für $r_s = 2$. Zweitens ist das allgemeine Verhalten des Schwerpunkts der induzierten Dichte im Smith-Modell durch $z_0/2$ gegeben, was wegen der Budd-Vannimenus Summenregel auch für die selbstkonsistenten Dichten zutrifft. Die Form des Dichteprofiles, also die Steilheit, macht sich im Smith-Modell nur durch die Differenz $\beta^{-2} - \beta_0^{-2}$ bemerkbar, so daß sich die Variation der β 's teilweise wegheben wird. Dies wird besonders deutlich für $r_s = 4$, wo sich die großen Unterschiede zwischen den verschiedenen β 's aus der Oberflächenenergie-Minimalisierung und der Budd-Vannimenus Summenregel nur zum Teil auf die $d_{\perp}$'s übertragen. Andererseits zeigt der Schwerpunkt für die beiden Smith-Dichten, deren Variationsparameter durch Oberflächenenergie-Minimalisierung bestimmt wurde, nur geringfügige Unterschiede, obwohl $\beta(\sigma)$ bei Vernachlässigung der zweiten Gradientenkorrektur wesentlich stärker mit σ variiert.

4. SELBSTKONSISTENTE STÖRUNGSTHEORETISCHE BERECHNUNG DER INDUZIERTEN DICHTEN IM LINEAREN RESPONSE

Nachdem wir im letzten Kapitel den Response der Elektronen eines halbinendlichen Jelliummetalls auf starke externe elektrische Felder senkrecht zur Oberfläche betrachtet haben und die linearen und quadratischen Anteile des Response separiert haben, wollen wir in diesem Kapitel den linearen Beitrag zur induzierten Dichte mit Hilfe zeitunabhängiger Störungstheorie erster Ordnung berechnen. Eine zeitabhängige Störungstheorie im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie wurde mit dem sog. "time dependent density functional formalism" oder "time dependent local density approach" zuerst von Stott und Zaremba⁶⁸ und Zangwill und Soven⁶⁹ für die Berechnung der atomaren Polarisierbarkeit entwickelt. Wesentliche Elemente dieser Theorie wurden jedoch bereits von Lang und Kohn¹⁰ für eine zeitunabhängige Störung formuliert.

In diesem Kapitel wird dieser Formalismus zur Untersuchung der Abschirmung statischer externer Felder senkrecht zur Oberfläche benutzt. Wir geben im nächsten Abschnitt eine kurze allgemeine Darstellung der Methode, wobei wir eine Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit nicht berücksichtigen. Anschließend in den Abschnitten 4.2 und 4.3 berechnen wir den Elektronenresponse an einer halbinendlichen Jellium-Oberfläche. Die Ergebnisse diskutieren wir schließlich in Abschnitt 4.4 und vergleichen mit den Resultaten zum linearen Response aus dem letzten Kapitel. Da wir in diesem Kapitel nur den linearen Response betrachten, lassen wir hier bei den induzierten Dichten und Potentialen den Index (1) weg.

4.1. THEORIE DES LINEAREN RESPONSE IM DICHTEN-FUNKTIONAL-FORMALISMUS

Wie gezeigt wurde, ist in der Dichte-Funktional-Theorie bei gegebenem externen Potential die Elektronendichte $n_0(\vec{r})$ des Grundzustands eindeutig bestimmt. Eine Änderung des externen Potentials durch eine zusätzliche Störung $\phi_{ext}(\vec{r})$ führt offensichtlich zu einer neuen Dichte $n(\vec{r})$. Bei einer kleinen Störung erwartet man zwischen ϕ_{ext} und der Änderung der Dichte $\delta n(\vec{r}) \sim n(\vec{r}) - n_0(\vec{r})$ einen linearen Zusammenhang, der durch eine Suszeptibilität $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ vermittelt wird

$$\delta n(\vec{r}) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}') \phi_{ext}(\vec{r}') d^3r'. \quad (4.1)$$

In der Kohn-Sham-Formulierung der Dichte-Funktional-Theorie erhält man die Dichte $n(\vec{r})$ durch Summation der Betragsquadrate aller besetzten Wellenfunktionen. Im Fall nichtwechselwirkender Elektronen könnte dann die Suszeptibilität durch Schrödinger-Störungstheorie ermittelt werden, denn in erster Ordnung erhält man mit Wellenfunktionen $\Psi(\vec{r}) = \Psi_0(\vec{r}) + \delta\Psi(\vec{r})$ für die gestörte Dichte

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + 2\text{Re} \sum_{occ} \Psi_0^*(\vec{r}) \delta\Psi(\vec{r}) . \quad (4.2)$$

Aufgrund der gegenseitigen Coulomb-Wechselwirkung spürt jedes Elektron jedoch zusätzlich zum externen Potential noch das Feld der umgebenden Elektronen, so daß das durch die Umverteilung der Elektronen hervorgerufene induzierte Potential bei der Störungsrechnung mit berücksichtigt werden muß. Dies kann mit Hilfe des effektiven Potentials der Kohn-Sham-Theorie berücksichtigt werden. Falls die Störung klein ist, kann man in störungstheoretischer Betrachtung das effektive Potential, welches ein Funktional der gestörten Dichte $n = n_0 + \delta n$ ist, nach der Änderung der Dichte entwickeln:

$$v_{eff}[n; \vec{r}] = v_{eff}[n_0; \vec{r}] + \delta v_{eff}(\vec{r}) , \quad (4.3)$$

wobei in erster Ordnung die Änderung des effektiven Potentials gegeben ist durch das externe Potential und die Änderungen des Coulomb/Hartree- und des XC-Potentials

$$\delta v_{eff}(\vec{r}) = \phi_{ext}(\vec{r}) + \delta\phi(\vec{r}) + \delta v_{xc}(\vec{r}) \quad (4.4)$$

mit

$$\delta\phi(\vec{r}) = \int \frac{\delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r'$$

und

$$\delta v_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n_0(\vec{r})} \delta n(\vec{r}) .$$

Gl. (4.1) kann also ersetzt werden durch

$$\delta n(\vec{r}) = \int \chi_0(\vec{r}, \vec{r}') \delta v_{eff}(\vec{r}') d^3 r' . \quad (4.5)$$

χ_0 wird als "Dichte-Response-Funktion nichtwechselwirkender Elektronen" oder "nichtabgeschirmte Suszeptibilität" (unscreened susceptibility) bezeichnet.

Gl. (4.5) zusammen mit Gl. (4.4) ist also eine Integralgleichung für die induzierte Dichte δn . Beide Gleichungen können als Selbstkonsistenzproblem betrachtet werden, das iterativ gelöst werden kann.

Die Gln. (4.4, 4.5) sind formal identisch zur Random Phase Approximation (RPA) mit zusätzlicher Berücksichtigung von Austausch und Korrelation (RPAE), die auf der Hartree-Fock-Methode beruht. Man kann daher Gln. (4.5, 4.4) auch als eine auf Dichte-Funktional-Theorie basierende RPAE bezeichnen, wobei allerdings die unterschiedliche Interpretation der Einteilchen-Wellenfunktionen und -Energien berücksichtigt werden muß (vgl. Abschnitt 2.2.4).

Für die Untersuchung des linearen Response auf Metalloberflächen ist wiederum eine zweidimensionale Fouriertransformation zweckmäßig. Wegen der Homogenität und Translationsinvarianz in der Oberflächenebene hängt die Suszeptibilität nur von der Differenz $\vec{x}_{||} - \vec{x}'_{||}$ ab, und man erhält

$$\delta n(\vec{q}_{||}, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_0(\vec{q}_{||}; z, z') \delta v_{eff}(\vec{q}_{||}, z') dz' \quad (4.5')$$

und

$$\delta v_{eff}(\vec{q}_{||}, z) = \phi_{ext}(\vec{q}_{||}, z) + \delta\phi(\vec{q}_{||}, z) + \delta v_{xc}(\vec{q}_{||}, z). \quad (4.4')$$

Wie bereits erwähnt wurde, ist eine Theorie des linearen Response im Rahmen des Dichte-Funktional-Formalismus von Lang und Kohn¹⁰ entwickelt worden, um die durch kleine statische externe Felder induzierte Elektronendichteverteilung zu berechnen. Dabei wurde jedoch der Beitrag des induzierten XC-Potentials nicht berücksichtigt. Bei einer Störung durch eine homogen geladene Platte oder durch eine externe Punktladung können wegen der Translations- und Rotationssymmetrie in der (x, y) -Ebene die Selbstkonsistenzgleichungen (4.4, 4.5) in Polarkoordinaten (ρ, ϑ) formuliert werden, so daß also die fouriertransformierten Größen nur vom Betrag $q_{||} = |\vec{q}_{||}|$ sowie von z abhängen. Bei der Reihenentwicklung der Suszeptibilität treten dann nur gerade Potenzen von $q_{||}$ auf. Die durch Kombination der beiden Selbstkonsistenzgleichungen entstehende Integralgleichung für $\delta n(q_{||}, z)$ kann dann durch Entwicklung nach $q_{||}$ sukzessive gelöst werden. In nullter Ordnung enthält man dadurch genau die durch eine homogen geladene externe Platte induzierte Dichte $\delta n(0, z)$. Da Lang und Kohn¹⁰ die induzierte Dichte jedoch entsprechend Gl. (2.49) bereits durch Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen bestimmt

haben, wurde die explizit numerische Lösung der Integralgleichung für δn nicht durchgeführt. Darüberhinaus zeigten Lang und Kohn auch, daß die elektrostatische Wechselwirkungs-Energie einer Punktladung außerhalb des Metalls mit den Metallelektronen durch ein Bildladungspotential $1/4(z - d_{\perp})$ beschrieben wird, wobei $d_{\perp}$ der Schwerpunkt der induzierten Ladung ist (vgl. Abschnitt 3.4).

Wie Gl. (4.2) nahelegt, benötigt man für die Konstruktion der Suszeptibilität χ_0 die Wellenfunktionen der ungestörten Metalloberfläche. Selbstkonsistente störungstheoretische Untersuchungen der Abschirmung externer Felder entsprechend dem Schema (4.4, 4.5), denen Lang-Kohn-Wellenfunktionen zugrundegelegt wurden, wurden von Dobson, Rose und Harris, Eguluz et al. und Liebsch durchgeführt. Liebsch^{63,18} löste direkt die Gln. (4.4', 4.5') für senkrecht zur Oberfläche stehende Felder mit Zeitabhängigkeit e^{ut} (bzw. den statischen Grenzfall), also ein externes Potential $\phi_{ext} \sim 2\pi z$ mit imaginärer Frequenz $\omega = iu$. In den Arbeiten von Eguluz et al.^{70,13,14} und Dobson, Rose und Harris^{15,16,17} wurde dagegen die Integralgleichung (4.4', 4.5') für die induzierte Dichte übergeführt in eine Integralgleichung für die in Gl. (4.1) eingeführte Suszeptibilität χ , in der die Wechselwirkung der Elektronen bereits enthalten ist

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \chi_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int d^3r_1 \int d^3r_2 \chi_0(\vec{r}, \vec{r}_1) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}')$$

mit

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \left. \frac{dv_{xc}(\vec{r}_1)}{dn} \right|_{n_0(\vec{r}_1)} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) .$$

Diese Integralgleichung wurde von Dobson et al. für die Oberfläche eines halbunendlichen Metalls gelöst, wobei die Friedeloszillationen berücksichtigt wurden. Eguluz et al. untersuchten dagegen die Abschirmung externer Felder an einem Metallfilm, wobei geeignete *sinus*- und *cosinus*-Transformationen der Wellenfunktionen und Suszeptibilitäten sowohl das Lang-Kohn-Problem der Berechnung selbstkonsistenter Wellenfunktionen als auch die Integralgleichung für χ in Matrixgleichungen überführen, die numerisch gelöst werden können.

Wir besprechen in diesem Abschnitt die Konstruktion der nichtabgeschirmten Suszeptibilität in der Oberflächen-Geometrie. Wir ermitteln dazu zunächst die Änderung der Wellenfunktion durch Störungsrechnung erster Ordnung für ein gegebenes, rein z -abhängiges Potential $\delta v(\vec{r}) = \delta v(z)$. Da wir nur den Response für $\vec{q}_{\parallel} = 0$, also für ein konstantes externes elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche, untersuchen wollen, lassen wir in diesem Kapitel die $\vec{q}_{\parallel}$ -Abhängigkeit weg. Außerdem schreiben wir der Kürze halber für das effektive Potential statt $v_{eff}[n; z]$ einfach $v(z)$.

4.2.1. STÖRUNGSTHEORIE ERSTER ORDNUNG

Dazu geht man aus von der Schrödingergleichung (2.42) für die Elektronen, die sich in einem effektiven Potential $v(z)$ bewegen

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + v(z) \right\} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (4.6)$$

Betrachtet man eine kleine, z -abhängige Störung des Potentials,

$$v(z) = v_0(z) + \delta v(z) ,$$

so erhält man in erster Ordnung Störungstheorie mit einem Ansatz

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\psi_{k_z}^0(z) + \delta \psi_{k_z}(z) \right) \quad (4.7)$$

für die Änderung der Wellenfunktion eine Differentialgleichung (wir lassen den Index z bei k_z wieder weg)

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + v_0(z) - e_k \right) \delta \psi_k(z) = -\delta v(z) \psi_k^0(z) . \quad (4.8)$$

Hierbei ist $e_k = \frac{1}{2}(k^2 - k_F^2)$ und ψ_k^0 entspricht der Lang-Kohn-Wellenfunktion der ungestörten Oberfläche.

Man löst diese Differentialgleichung, indem man eine Green's Funktion einführt gemäß

$$\delta \psi_k(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(z, z'; e_k) \delta v(z') \psi_k^0(z') dz' , \quad (4.9)$$

die somit der Gleichung

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dz^2} + P^2(z) \right) G(z, z'; e_k) = +\delta(z - z') \quad (4.10)$$

genügt. Hierbei wurde $\frac{1}{2}P^2(z) \equiv e_k - v_0(z)$ definiert. Für die Lösung dieser Differentialgleichung benötigt man noch die Randbedingungen (vgl. Abschnitt 2.3.5). Im Vakuum, wo die Störung verschwinden soll, fordert man

$$G(z, z'; e_k) \sim e^{+\sqrt{-P^2(-\infty)}z} \quad \text{für } z \ll 0,$$

und tief im Metall verlangt man ein oszillierendes Verhalten

$$G(z, z'; e_k) \sim e^{-iP(+\infty)z} \quad \text{für } z \gg 0.$$

Man kann nun die Green's Funktion konstruieren, wenn man sich die beiden fundamentalen Lösungen der homogenen Differentialgleichung verschafft⁴¹. Offenbar ist die Lang-Kohn Wellenfunktion, die in Abschnitt 2.3.5 diskutiert wurde, eine derartige Lösung. Da das asymptotische Verhalten dieser Lösung im Metall durch $\sin(kz - \gamma_k)$ charakterisiert ist, ist dort $\cos(kz - \gamma_k)$ die zweite linear unabhängige Lösung. Der exponentielle Abfall der Lang-Kohn Wellenfunktion im Vakuum legt nahe, daß die dazu komplementäre Lösung dort exponentiell ansteigt. Man kann also die beiden linear unabhängigen "Rechts"- und "Links"-Lösungen wie folgt charakterisieren:

$$\begin{aligned} \psi_k^\pm(z) &= \begin{cases} \sin(kz - \gamma_k) \\ \cos(kz - \gamma_k) \end{cases} \quad \text{für } z \rightarrow +\infty, \\ \psi_k^\pm(z) &\sim \exp\left(\pm\sqrt{-P^2(-\infty)}z\right) \quad \text{für } z \rightarrow -\infty. \end{aligned}$$

Die Wronski-Determinante der beiden Lösungen ist dabei unabhängig von z : $W[\psi_k^+, \psi_k^-] = -k$.

Da die Greensfunktion für $z \neq z'$ die homogene Differentialgleichung (4.10) erfüllt, kann man dort also folgenden Ansatz wählen:

$$G(z, z'; e_k) = \begin{cases} l_+ \psi_k^+(z) + l_- \psi_k^-(z) \\ r_+ \psi_k^+(z) + r_- \psi_k^-(z) \end{cases} \quad \text{für } \begin{cases} z < z' \\ z > z' \end{cases}. \quad (4.11)$$

Die Koeffizienten $l_+, \dots, r_-$ sind dabei Funktionen von z' . Aus den Randbedingungen folgt $l_- = r_+ = 0$. Die Stetigkeit der Green's Funktion und der Sprung ihrer Ableitung $\frac{d}{dz}G(z, z'; e_k)$ für $z = z'$ führen dann zu dem Ergebnis

$$G(z, z'; e_k) = -\frac{2}{k} \psi_k^+(z_<) \psi_k^-(z_>) \quad (4.12)$$

mit $z_< = \min(z, z')$ und $z_> = \max(z, z')$.

Die Änderung der Wellenfunktion durch das Störpotential ist also gegeben durch

$$\delta \psi_k(z) = -\frac{2}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k^+(z_<) \psi_k^-(z_>) \delta v(z') \psi_k^0(z') dz' . \quad (4.13)$$

4.2.2. INDUZIERTE DICHTEN UND SUSZEPTIBILITÄT

Wir sind somit in der Lage, die Änderung der Dichte als Folge des Potentials $\delta v(z)$ zu berechnen. Einsetzen von Gl. (4.7) in Gl. (4.2) liefert (wir bezeichnen jetzt die ungestörte Lang-Kohn-Wellenfunktion ebenfalls mit ψ^+)

$$\delta n(z) = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k^2) \psi_k^+(z) \delta \psi_k(z) dk \quad (4.14)$$

und somit mit Gl. (4.13)

$$\delta n(z) = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) \psi_k^+(z) \times \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \psi_k^+(z') \delta v(z') G(z, z'; e_k) .$$

Die induzierte Dichte hängt also linear vom externen Potential ab. Vergleich mit (4.5) liefert dann die Suszeptibilität des Oberflächenproblems bei einer $\vec{q}_{\parallel}$ -unabhängigen Störung:

$$\begin{aligned} \chi^0(z, z') &= \frac{2}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) \psi_k^+(z) \psi_k^+(z') G(z, z'; e_k) \\ &= -\frac{4}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) \psi_k^+(z) \psi_k^+(z') \frac{\psi_k^+(z_<) \psi_k^-(z_>)}{k} . \end{aligned} \quad (4.15)$$

Offensichtlich ist die Suszeptibilität symmetrisch bei Vertauschung von z und z' .

Wir schließen diesen Abschnitt mit einigen Bemerkungen über die Berechnung der statischen nichtabgeschirmten Suszeptibilität einer halbbunendlichen Jellium-Oberfläche für beliebige nichtverschwindende Wellenvektoren $\vec{q}_{\parallel}$ (Dobson et al.^{15,16}). Obwohl dabei keine prinzipiell neuen Schwierigkeiten auftauchen,

wird die numerische Berechnung aufgrund des endlichen $\bar{q}_{\parallel}$ doch wesentlich erschwert. In diesem allgemeinen Fall erhält man χ_0 als dreidimensionales Integral über den Wellenvektor der ungestörten Lang-Kohn-Wellenfunktionen, das aufgrund der Symmetrie in der Oberflächenebene auf ein zweidimensionales Integral über k_x, k_z zurückgeführt werden kann. Darüberhinaus kann die kinetische Energie im Metall $\frac{1}{2}P^2(+\infty)$ negativ werden, so daß bei der Bestimmung der fundamentalen Lösungen der homogenen Differentialgleichung (4.10) auch imaginäre $p \equiv \sqrt{P^2(+\infty)} = \sqrt{k_z^2 - 2k_x q_{\parallel} - q_{\parallel}^2}$ berücksichtigt werden müssen. Die Wronski-Determinante ist weiterhin bestimmt durch p , die eventuell bei der Integration über $\vec{k}$ auftretende Singularität des Integranden wegen $p = 0$ kann jedoch durch eine geeignete Substitution umgangen werden.

4.2.3. ASYMPTOTISCHES VERHALTEN DER SUSZEPTIBILITÄT

Bevor wir uns der iterativen Lösung der Integralgleichung (4.5) und (4.4) zuwenden, wollen wir uns noch kurz mit dem asymptotischen Verhalten der Suszeptibilität beschäftigen. Dies erscheint insbesondere deshalb wichtig, da wir bei der Berechnung der induzierten Dichte gemäß Gl. (4.5) wieder asymptotische Beiträge zu berücksichtigen haben. Daneben ermöglicht die Kenntnis des asymptotischen Verhaltens einen Test bei der numerischen Berechnung der Suszeptibilität.

Aufgrund der an die Greensfunktion gestellten Randbedingungen und des asymptotischen Verhaltens der Lang-Kohn-Wellenfunktionen sieht man sofort, daß die Suszeptibilität auf der Vakuumseite exponentiell verschwindet. Die Beiträge der $(-\infty, z_{\min})$ -Region zum Integral (4.5) können bei geeigneter Wahl von $z_{\min}$ also wieder vernachlässigt werden.

Auf der Metallseite muß man unterscheiden zwischen dem Fall, daß nur ein z sehr groß ist, während das andere z' auf die Oberflächenregion beschränkt ist (wegen der Symmetrie der Suszeptibilität schließt das auch den Fall $0 \approx z \ll z'$ ein) und dem Fall, daß beide z, z' wesentlich größer als Null sind. Wir betrachten zunächst die erste Möglichkeit, also $z_{<} \approx 0$ und $z_{>} \gg 0$. Man kann dann zwei der Wellenfunktionen in Gl. (4.15) aufgrund ihres bekannten asymptotischen Verhaltens explizit angeben und erhält

$$\chi_0(z, z') = -\frac{4}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk \frac{k_F^2 - k^2}{k} \left(\psi_k^+(z_{<}) \right)^2 \sin(kz_{>}) \cos(kz_{>} - \gamma_k)$$

Wegen der unbekannten Phasen kann dies wieder nur näherungsweise berechnet werden. Partielle Integration und asymptotische Entwicklung nach $1/z$ liefert dann (γ_F ist hier die Fermiphase der ungestörten Oberfläche)

$$\chi^0(z, z') \approx \left(\frac{\psi_{k_F}^+(z_<)}{\pi} \right)^2 \frac{\sin 2(k_F z_> - \gamma_F)}{z_>^2} \quad \text{für } z_< \approx 0, \quad z_> \gg 0. \quad (4.16)$$

Für den Fall, daß beide z, z' tief im Metall sind, also $z, z' \gg 0$, bekommt man aus Gl. (4.15) offensichtlich

$$\chi_0(z, z') = + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk \frac{k_F^2 - k^2}{k} \left(-2 \sin 2(k z_> - \gamma_k) \right. \\ \left. + \sin 2k|z - z'| + \sin[2k(z + z') - 4\gamma_k] \right).$$

Der zweite Term kann hier exakt integriert werden, der erste und dritte Term muß wegen der Phasen wieder durch asymptotische Entwicklung näherungsweise berechnet werden. In allen drei Termen erhält man dabei einen Integralsinus, den man entwickelt (bei dem zweiten Term muß man zwischen den beiden Grenzfällen $z \approx z'$ und $|z - z'| \gg 0$ unterscheiden). Man erhält dann

$$\chi^0(z, z') \approx \begin{cases} \frac{k_F^2}{2\pi^2} \left(\frac{2}{3} 2k_F|z - z'| + \frac{4}{45} (2k_F|z - z'|)^3 - \frac{\pi}{2} \right) & \text{für } z \approx z' \gg 0 \\ \frac{k_F^2}{\pi^2} \left(2 \frac{\sin 2(k_F z_> - \gamma_F)}{(2k_F z_>)^2} \right. \\ \left. - \frac{\sin 2k_F|z - z'|}{(2k_F|z - z'|)^2} - \frac{\sin 2[k_F(z + z') - 2\gamma_F]}{(2k_F(z + z'))^2} \right) & \text{für } z_> \gg z_< \gg 0 \end{cases} \quad (4.17)$$

Vernachlässigt man die Phasen γ_k , so läßt sich die asymptotische Suszeptibilität für beliebige $z, z' \gg 0$ durch die Lindhard Suszeptibilität χ_L für $\vec{q}_{\parallel} = 0$ ausdrücken:

$$\chi_0(z, z') = -2\chi_L(z_>) + \chi_L(|z - z'|) + \chi_L(z + z')$$

mit

$$\chi_L(z) = \frac{k_F^2}{2\pi^2} \left(\frac{\pi}{2} - 2 \frac{\sin(2k_F z)}{(2k_F z)^2} \right).$$

Abschließend ist eine Bemerkung über den Zusammenhang von (4.16) und (4.17) angebracht. Betrachtet man in Gl. (4.16) ein $z_<$ derart, daß die Lang-Kohn-Wellenfunktion durch ihre asymptotische Form Gl. (2.43) genähert werden kann, so erhält man

$$\chi_0(z, z') \approx \frac{1}{(2\pi z_>)^2} \left(2 \sin 2(k_F z_> - \gamma_F) - \sin 2k_F |z - z'| - \sin 2(k_F(z + z') - 2\gamma_F) \right).$$

Das stimmt überein mit Gl. (4.17) für $|z - z'| \gg 0$, falls man dort in den Nennern $z_<$ vernachlässigt.

4.3. SELBSTKONSISTENZGLEICHUNGEN FÜR DIE INDUZIERT E DICHTE

Wir behandeln nun die iterative Lösung der Selbstkonsistenzgleichungen (4.5) und (4.4) für die induzierte Dichte $\delta n(z)$ im linearen Response. Da wir nur an der $\tilde{q}_{||} = 0$ Komponente des Response interessiert sind und nur den linearen Response betrachten, können wir im Folgenden also $\sigma = -\sigma_{ext} = 1$ annehmen. Das externe Potential ist also gegeben durch

$$\phi_{ext}(z) = 2\pi z.$$

Die damit verbundene induzierte Dichte wurde bereits im letzten Kapitel besprochen. Der Vollständigkeit halber wiederholen wir hier jedoch noch einmal die wichtigsten Eigenschaften.

4.3.1. INDUZIERT E DICHTE IM LINEAREN RESPONSE

Bei vollständiger Abschirmung der externen Störung war die induzierte Oberflächenladung gegeben durch

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta n(z) dz = 1 \quad (4.18)$$

Die mikroskopische Betrachtung führte zu einer Verbreiterung der in der klassischen Elektrodynamik singulären induzierten Dichte, und zu einer Verschiebung ihres Schwerpunkts

$$d_{\perp} = \int_{-\infty}^{+\infty} z \delta n(z) dz \quad (4.19)$$

weg vom Koordinatenursprung, der an die Kante des Jelliumhintergrunds gelegt wurde. Zusätzlich zeigte die induzierte Dichte Friedeloszillationen

$$\delta n(z) = 6\bar{n}\gamma'_F(0) \frac{\sin 2(k_F z - \gamma_F^0)}{(2k_F z)^2} \quad \text{für } z \gg 0, \quad (4.20)$$

die bei der Berechnung der induzierten Ladung und des Schwerpunkts zu berücksichtigen sind (vgl. Anhang B).

4.3.2. INDUZIERTES COULOMBPOTENTIAL

Für das induzierte Coulomb-Potential, welches der Poissongleichung genügt, erhält man nach den Überlegungen aus Abschnitt 2.4

$$\delta\phi(z) = -2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' |z - z'| \delta n(z') \quad (4.21)$$

Das asymptotische Verhalten in Vakuum und Metall ist durch den Schwerpunkt der induzierten Dichte bestimmt. Da die induzierte Dichte tief im Vakuum verschwindet, findet man dort

$$\begin{aligned} \delta\phi(z) &= 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' (z - z') \delta n(z') \quad \text{für } z \ll 0. \\ &= 2\pi (z - d_{\perp}) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Ein bis auf das Vorzeichen identisches Verhalten zeigt $\delta\phi$ auch tief im Metall, falls man die Friedelozillationen vernachlässigt,

$$\delta\phi(z) = -2\pi (z - d_{\perp}) \quad \text{für } z \gg 0. \quad (4.23)$$

Im Gegensatz zu (4.22) gilt dies jedoch nur näherungsweise, bei Berücksichtigung der Friedelozillationen wird (4.23) modifiziert zu

$$\begin{aligned} \delta\phi(z) &= -2\pi \int_{-\infty}^z (z - z') \delta n(z') dz' + 2\pi \int_z^{+\infty} (z - z') \delta n(z') dz' \\ &= -2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} (z - z') \delta n(z') dz' + 4\pi \int_z^{+\infty} dz' (z - z') \delta n(z') \\ &\approx -2\pi (z - d_{\perp}) + 6\pi \gamma_F'(0) \frac{\pi}{k_F^2} \frac{\sin 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \quad \text{für } z \gg 0. \end{aligned} \quad (4.23')$$

4.3.3. INDUZIERTES AUSTAUSCH-KORRELATIONSPOTENTIAL

Die Aufspaltung des effektiven Potentials der ungestörten Oberfläche in seine Hartree- und Austausch-Korrelationsbeiträge (vgl. Abb. 4) zeigte deutlich die Wichtigkeit von Austausch und Korrelation. Dies wird bei der Untersuchung des Elektronenresponse nochmals unterstrichen. Im Rahmen der DF-RPAE wird dies berücksichtigt durch ein induziertes Austausch-Korrelationspotential

$$\delta v_{xc}(z) = \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n_0(z)} \delta n(z) . \quad (4.24)$$

Mit der Wigner-Parametrisierung (2.18) der Korrelationsenergie erhält man in der LDA

$$v'_{xc}(n(z)) \equiv \frac{dv_{xc}(n)}{dn} = - \left(\frac{1}{9\pi n} \right)^{1/3} - 0.44 \frac{2r_S(n) + 7.8}{(r_S(n) + 7.8)^3} \frac{2r_S(n)}{9n} .$$

Das asymptotische Verhalten des induzierten XC-Potentials im Metall ist allein durch die Friedeloszillationen der induzierten Dichte bestimmt, denn eine Entwicklung von $v'_{xc}(n)$ um den Volumengrenzwert der ungestörten Dichte

$$v'_{xc}(\bar{n} + \Delta n) \approx v'_{xc}(\bar{n}) + \Delta n(z) \left. \frac{dv'_{xc}(n)}{dn} \right|_{\bar{n}}$$

liefert wegen $\Delta n(z) \sim \frac{\cos(\dots)}{z^2}$ bei Vernachlässigung von $1/z^4$ Termen

$$\delta v_{xc}(z) \approx v'_{xc}(\bar{n}) \delta n(z) + 0 \left(\frac{1}{z^4} \right) \quad \text{für } z \gg 0 . \quad (4.25)$$

4.3.4. ÄNDERUNG DES EFFEKTIVEN POTENTIALS

Das induzierte Coulomb-Potential (4.21) und das induzierte XC-Potential (4.24) liefern zusammen mit dem externen Potential die Änderung des effektiven Potentials

$$\delta v(z) = \phi_{ext}(z) - 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' |z - z'| \delta n(z') + \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n_0(z)} \delta n(z) . \quad (4.26)$$

Da das induzierte XC-Potential tief im Metall verschwindet, wird das asymptotische Verhalten des induzierten effektiven Potentials im Wesentlichen durch den Coulombterm $\phi_{ext} + \delta\phi$ bestimmt, der wegen des vom Ursprung weg verschobenen Schwerpunkts nicht verschwindet. Eine perfekte Abschirmung des externen

Störpotentials bedeutet jedoch, daß das effektive Potential tief im Metall einen konstanten, von der Störung unabhängigen Wert annimmt. Man modifiziert daher das externe Potential durch Addition einer zusätzlichen Konstante derart, daß $\phi_{ext}(+\infty) + \delta\phi(+\infty)$ verschwindet, also

$$\phi_{ext} = 2\pi z \rightarrow 2\pi(z - d_{\perp}) .$$

Zu bemerken ist, daß es im Fall einer frequenzabhängigen Störung wegen des linearen Anwachsens des Coulomb-Potentials im Metall günstig ist^{27,18}, das Potential aufzuspalten in sogenannte Oberflächen- und Volumenpotentiale (bulk potential), ϕ_{surf} , ϕ_{bulk} . Diese Zerlegung wird in Abschnitt 5.2 näher betrachtet.

4.3.5. ABSCHIRMUNG DES COULOMB-POTENTIAL, BEHANDLUNG DER FRIEDELÖSZILLATIONEN

Nachdem alle in der Integralgleichung für die induzierte Dichte auftretenden Größen - Suszeptibilität, Dichte und Potentiale - besprochen wurden, kann man nun darangehen, die Integralgleichung zu lösen. Dazu sind allerdings noch zwei Anmerkungen angebracht.

Zum einen erweist es sich auch bei der Berechnung des induzierten Coulomb-Potentials als zweckmäßig, die langreichweitige Coulombwechselwirkung abzuschirmen. Dazu ergänzt man die Poisson-Gleichung wiederum auf beiden Seiten zu

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \alpha^2\right)\delta\phi(z) = -\left(4\pi\delta n(z) + \alpha^2\delta\phi(z)\right) \quad (4.27)$$

und erhält dann

$$\begin{aligned} \delta\phi(z) &= \frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha|z-z'|} \left(4\pi\delta n(z') + \alpha^2\delta\phi(z')\right) \\ &= \frac{1}{2\alpha} \int_{z_{min}}^{z_{max}} dz' e^{-\alpha|z-z'|} \left(4\pi\delta n(z') + \alpha^2\delta\phi(z')\right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\delta\phi(z_{min}) - \frac{\delta\phi'(z_{min})}{\alpha} \right) e^{-\alpha(z-z_{min})} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\delta\phi(z_{max}) + \frac{\delta\phi'(z_{max})}{\alpha} \right) e^{+\alpha(z-z_{max})} . \end{aligned} \quad (4.28)$$

Dabei sind die Randbedingungen durch die Gleichungen (4.22) und (4.23) bestimmt. Im Fall des Oberflächenpotentials sind dabei lediglich die Randbedingungen entsprechend zu modifizieren.

Die zweite Bemerkung betrifft die Behandlung der Friedeloszillationen bei der Integration in Gl. (4.5). Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, ist das asymptotische Verhalten des induzierten effektiven Potentials im Metall durch die $1/z^2$ Beiträge des induzierten Coulomb- und XC-Potentials charakterisiert. Bei der Diskussion der asymptotischen Suszeptibilität mußten jedoch verschiedene z , z' -Bereiche unterschieden werden, was sich bei der numerischen Integration in (4.5) als ungünstig erweist. Man erspart sich jedoch diese Fallunterscheidung, wenn man direkt auf die Gl. (4.15) zurückgreift¹⁸. Für die Berechnung des $(z_{max}, +\infty)$ -Anteils des Integrals setzt man (4.15) in (4.5) ein und integrieren zuerst über z' , anschließend (numerisch) über k , also

$$\begin{aligned}\delta n(z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^0(z, z') \left(\phi_{surf}(z') + \delta v_{xc}(n_0(z')) \right) dz' \\ &= \int_{-\infty}^{z_{max}} \chi^0(z, z') \left(\phi_{surf}(z') + \delta v_{xc}(n_0(z')) \right) dz' \\ &\quad - \frac{3k_F}{\pi^2} \frac{1}{(2k_F z_{max})^2} \left(\frac{\pi}{k_F^2} + v'_{xc}(\bar{n}) \right) \\ &\quad \times \int_0^{k_F} \frac{dk}{k} \left(\psi_k^+(z) \right)^2 \left((k - k_F) \sin(t_k + t_F) - (k + k_F) \sin(t_k - t_F) \right),\end{aligned}$$

wobei $t_k = 2(kz_{max} - \gamma_k)$ und $t_F = t_{k_F}$. Dieses Verfahren funktioniert auch für große z zufriedenstellend.

4.3.6. NUMERIK

Um die selbstkonsistente induzierte Dichte zu erhalten, werden die Gln. (4.28, 4.26, 4.5) durch direkte Iteration gelöst. Dabei ist wie bei der Berechnung der Elektronendichten nach dem Kohn-Sham-Verfahren zur numerischen Stabilisierung eine Relaxierung nötig (vgl. Abschnitt 2.8). Für die erste Iteration benutzen wir als Ansatz eine Gaußfunktion

$$\delta n(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} e^{-\frac{1}{2}(z/\sigma_G)^2}.$$

Zum Vergleich ist eine Bemerkung über das Iterationsverfahren von Liebsch¹⁸ angebracht. Das Verfahren von Liebsch basiert auf einer Zerlegung der induzierten Dichte in einen Anteil δn_1 , der durch eine Gaußfunktion mit Zentrum d_0 beschrieben wird, und einen Anteil δn_2 mit $\int \delta n_2(z) dz = 0$. Die Selbstkonsistenzgleichungen

(4.4', 4.5') werden nun für δn_2 umgeschrieben und für verschiedene d_0 gelöst, bis der Schwerpunkt der induzierten Dichte $\delta n = \delta n_1 + n_2$ mit dem Schwerpunkt der Gaußfunktion sowie das Integral über die induzierte Dichte mit der induzierten (Soll-)Ladung übereinstimmt.

Phase γ_F und Amplitude $6\bar{n}\gamma'_F(0)$ der Friedeloszillationen der asymptotischen induzierten Dichte im Metall (4.20) wurden durch Least-Square-Fit an der numerisch berechneten Dichte bestimmt. Dies führt auf ein System von zwei Gleichungen, deren Nullstelle mit Hilfe eines zweidimensionalen Newton-Raphson-Verfahrens ermittelt wurde.

Die selbstkonsistente Dichte ist unabhängig vom Relaxierungsparameter η , dem Abschirmparameter α für das Potential, der Breite σ_G der Gaußfunktion sowie der Anzahl der Stützstellen n_z . Für die iterative Lösung der Selbstkonsistenzgleichungen genügen 100 bis 200 Stützstellen in einem Intervall von ca. $3\lambda_F$, für die Berechnung der Wellenfunktionen mittels der Numerovmethode wurden 600 Stützstellen benutzt.

4.4. ERGEBNISSE

4.4.1. AUSTAUSCH UND KORRELATION

Die Bedeutung von XC wurde bereits mehrfach betont. Dies wird durch Abb. 13 nochmals bestätigt. Wir vergleichen dort die induzierte Dichte $\delta n(z)$, die man durch iterative Lösung der vollständigen Selbstkonsistenzgleichungen (4.4) und (4.5) erhält, mit der induzierten Dichte, die sich bei Vernachlässigung von XC in Gl. (4.4) ergibt. Dabei stimmt die induzierte Dichte der DF-RPAE-Rechnung überein mit der linearen Responsefunktion aus Kap. 3, die durch Entwicklung der gestörten Dichte nach der induzierten Oberflächenladung gewonnen wurde. Für beide Rechnungen - DF-RPA und DF-RPAE - wurde die gleiche Grundzustandsdichte $n_0(z)$ benutzt, so daß die zur Berechnung der nichtabgeschirmten Suszeptibilität benutzten Wellenfunktionen und damit auch die Suszeptibilität selbst übereinstimmen. DF-RPA stellt also eine inkonsistente Behandlung von XC in der Grundzustandsrechnung und der Response-Rechnung dar. Wie Liebsch⁷¹ gezeigt hat, entspricht das fehlende XC-Potential in Gl. (4.4) einer Modifikation des externen Potentials.

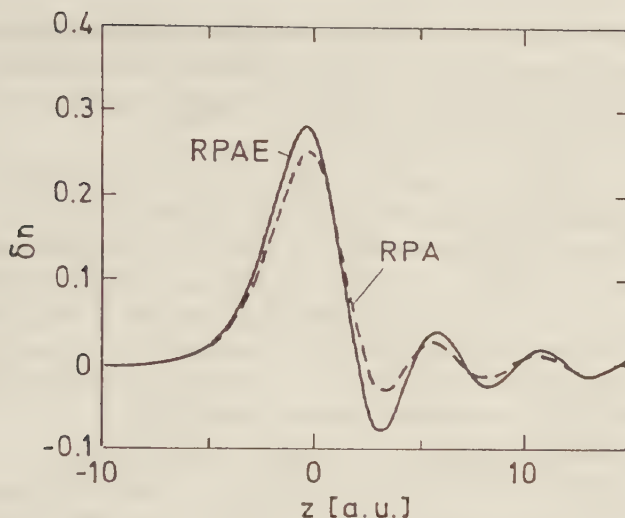


Abb. 19: Lineare induzierte Dichte aus selbstkonsistenter störungstheoretischer Rechnung: Vergleich DF-RPAE und DF-RPA

r_s	DF – RPAE		DF – RPA	
	$d_{\perp}$	linkes Moment	$d_{\perp}$	linkes Moment
2	-0.835	-0.833	-0.659	-0.734
3	-0.712	-0.709	-0.461	-0.613
4	-0.658	-0.654	-0.311	-0.594
5	-0.613	-0.620	-0.168	-0.515

Tab. 8: Schwerpunkt der induzierten Ladungsdichte (in $\text{\AA}$)

Da das Integral über die induzierte Dichte, also die induzierte Ladung (4.18) und auch das asymptotische Verhalten der induzierten Dichte im Metall (4.20) in beiden Fällen identisch ist, bedeutet das eine Umverteilung der induzierten Ladung im Bereich der Oberfläche. Wie Tab. 8 zeigt, liegt der Schwerpunkt der induzierten Dichte bei Berücksichtigung von XC tiefer im Vakuum als bei DF-RPA, wobei sich

beide für große r_s , fast um einen Faktor 3 unterscheiden. Die größere Diskrepanz zwischen den Schwerpunkten der DF-RPA und DF-RPAE Dichten für große r_s ist auf die größere Bedeutung von Austausch-Korrelation in einem Elektronengas niedriger Dichte zurückzuführen (vgl. Tab. 1).

Die inkonsistente Behandlung von XC führt auch zu einer Verletzung der Budd-Vannimenus-Sorbello Summenregel (2.84). Wie gezeigt wurde, ist im linearen Bereich der Schwerpunkt der induzierten Dichte allein durch das sog. linke Moment bestimmt, also den $(-\infty, 0)$ -Anteil zum Integral (4.19), während das rechte Moment identisch verschwindet. Wir vergleichen daher in Tab. 8 auch den Schwerpunkt nach Gl. (4.19) mit dem linken Moment. Bei Berücksichtigung von XC unterscheiden sich beide um weniger als 1%, was wiederum auch als Test für die Selbstkonsistenz der Rechnung betrachtet werden kann.

Für eine konsistente Behandlung von Austausch und Korrelation ist es jedoch auch wichtig, daß sowohl für die Berechnung der Grundzustandsdichte als auch für die Berechnung des Response das gleiche XC-Potential zugrundegelegt wird. Benutzt man z.B. für die Grundzustandsdichte die Wigner-Parametrisierung der Korrelationsenergie und für die Response-Rechnung die Gunnarson-Lundqvist-Parametrisierung (2.19), so ist zwar die Budd-Vannimenus-Sorbello Summenregel erfüllt, aber der Schwerpunkt ist im Vergleich zu den Werten der Tab. 8 leicht verschoben. Für $r_s = 3$ erhält man beispielsweise für den Schwerpunkt $d_{\perp} = -0.677 \text{ \AA}$ und für das linke Moment $-0.687 \text{ \AA}$.

Wie die Diskussion der Budd-Vannimenus-Sorbello Summenregel (2.84) zeigte, verschwindet die gesamte Änderung des elektrostatischen Potentials an der Jelliumkante

$$\phi_{ext}(z) + \delta\phi(z) \Big|_{z=0} = 0. \quad (4.29)$$

In Abb. 14 vergleichen wir daher die induzierten Potentiale der RPA- bzw. RPAE-Rechnung. Der Vergleich zeigt deutlich, daß die Bedingung (4.29) nur bei konsistenter Behandlung von XC erfüllt ist.

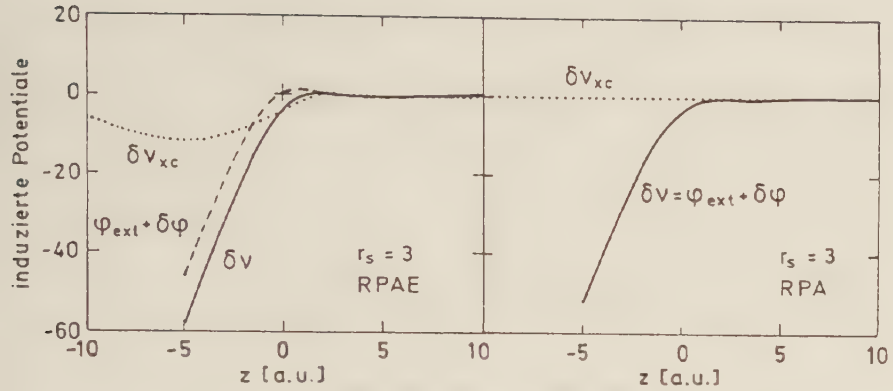


Abb. 14: Induzierte Potentiale aus selbstkonsistenter störungstheoretischer Rechnung: Vergleich DF-RPAE und DF-RPA (in a.u.)

4.4.2. PHASE DER INDUZIERTEN DICHTEN

Wie Gl. (4.20) zeigt, wird das asymptotische Verhalten der induzierten Dichte im Metall im linearen Response durch die gleiche Phase γ_F charakterisiert wie die ungestörte Dichte. Bei der Bestimmung der Amplitude $6\bar{n}\gamma'_F(0)$ der asymptotischen induzierten Dichte erwies es sich jedoch als zweckmäßiger, sowohl die Phase γ_F als auch deren Ableitung $\gamma'_F(0)$ durch einen zweifachen Least-Square-Fit zu bestimmen. Dabei sind kleine Unterschiede zwischen dieser Phase und der Phase der ungestörten Dichte festzustellen. Diese sind darauf zurückzuführen, daß Gl. (2.66) und Gl. (4.20) nur den ersten Term einer asymptotischen Entwicklung nach $1/z$ darstellen (vgl. Abschnitt 3.2). Falls man dort auch entsprechend Gl. (2.66†) noch den zweiten nichtverschwindenden Term dieser Entwicklung mit berücksichtigt, so wäre die induzierte Dichte tief im Metall gegeben durch

$$\delta n(z) = 6\bar{n} \gamma'_F(0) \left(\frac{\sin 2(k_F z - \gamma_F^0)}{(2k_F z)^2} + \frac{3 \cos 2(k_F z - \gamma_F^0) + 4\gamma_F^0 \sin 2(k_F z - \gamma_F^0)}{(2k_F z)^3} \right) + O\left(\frac{1}{z^4}\right). \quad (4.20')$$

Dies wird auch durch Abb. 15 verdeutlicht, in der die durch Least-Square-Fit an den selbstkonsistenten induzierten Dichten ermittelten Phasen aufgetragen sind gegen den Abschneide-Parameter z_{max} auf der z -Achse. Wie die Abbildung

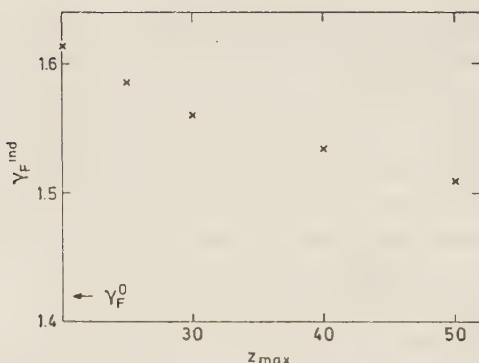


Abb. 15: Phase γ_F der induzierten Dichte
für verschiedene Abschneide-Parameter

zeigt, konvergiert die Phase γ_F mit wachsendem z_{max} langsam gegen die Phase der ungestörten Dichte. Zu beachten ist dabei, daß diese wesentlich unempfindlicher ist auf Variation von z_{max} .

4.4.3. LINEARE RESPONSE IM FBM

Bei der Diskussion des linearen Response wurde bisher eine selbstkonsistente ungestörte Elektronendichte und die damit verbundenen Wellenfunktionen entsprechend Lang und Kohn⁸ zugrundegelegt. Es ist jedoch naheliegend, auch den Response im Rahmen des Modells einer endlichen Potentialstufe (Abschnitt 2.5.2) zu untersuchen. Für die Konstruktion der Green's Funktion und der nichtabgeschirmten Suszeptibilität werden neben den in Abschnitt 2.5.2 diskutierten Wellenfunktionen $\psi_k^+(z)$ noch die komplementären Lösungen der Schrödingergleichung mit konstantem Potential benötigt

$$\psi_k^-(z) = \begin{cases} B e^{-\kappa z} \\ \cos(kz - \gamma_k) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < z_{FB} \\ z > z_{FB} \end{cases}.$$

Dabei sind die Phasen wiederum durch Gl. (2.63) gegeben, die Konstante B bestimmt man aus der Forderung nach Stetigkeit der Lösung für z_{FB} . Zu beachten ist, daß die Ableitung von ψ_k^- nicht stetig ist für $z = z_{FB}$.

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die damit gewonnenen induzierten Dich-

r_s	selbstkonsistente $d_{\perp}$		FBM $d_{\perp}$		
	DF-RPA	DF-RPAE	$V_0 = 0.25\Phi_{LK}$	$V_0 = 0.5\Phi_{LK}$	$V_0 = 1.0\Phi_{LK}$
2	-0.659	-0.835	-0.105	-0.041	+0.034
3	-0.461	-0.712	-0.283	-0.154	-0.028
4	-0.311	-0.658	-0.467	-0.279	-0.118
5	-0.168	-0.613	-0.669	-0.413	-0.222

Tab. 9: Schwerpunkt der induzierten Dichte $d_{\perp}(0)$ im linearen Response: FBM (in $\text{\AA}$)

ten und Potentiale qualitativ nicht von den entsprechenden selbstkonsistenten Größen. Das detaillierte Verhalten der Responsefunktion hängt jedoch empfindlich ab von der Höhe der Potentialbarriere V_0 . Wir vergleichen daher in Tab. 9 den Schwerpunkt der induzierten Dichten für verschiedene V_0 mit den Werten der selbstkonsistenten Dichten. Mit abnehmender Höhe der Potentialbarriere dringen die Wellenfunktionen weiter ins Vakuum ein, und damit wird auch die induzierte Dichte größere Beiträge im Vakuum erhalten. Somit wird also der Schwerpunkt mit kleinerer Potentialstufe tiefer ins Vakuum verschoben.

Wie die Tabelle weiter zeigt, liefert eine Potentialstufe von der Höhe der Austrittsarbeit einen Schwerpunkt, der im Vergleich zum selbstkonsistenten Wert zu weit in Richtung auf das Metall geschoben ist. Die Austrittsarbeit ist jedoch nur der asymptotische Wert des effektiven Potentials, der nur langsam erreicht wird. Im Bereich der Jelliumkante ist das effektive Potential dagegen deutlich kleiner, so daß v.a. die niederenergetischen Elektronen eine im Vergleich zur Austrittsarbeit wesentlich kleinere Potentialbarriere sehen. Daher liegt der Schwerpunkt für kleinere Potentialstufen näher am Schwerpunkt der selbstkonsistenten induzierten Dichte.

Zu bemerken ist schließlich, daß der Schwerpunkt der induzierten Dichten, die mit selbstkonsistenten Lang-Kohn-Wellenfunktionen berechnet wurden, mit zunehmendem r_s näher an die Jelliumkante rücken, während bei den mit FBM-Wellenfunktionen berechneten induzierten Dichten der Schwerpunkt tiefer ins Va-

kuum wandert. Dies gilt auch, wenn man die dimensionslose Größe $k_F d_{\perp}$ betrachtet.

5. ZERFALL ANGEREGTER MOLEKÜLZUSTÄNDE DURCH ANREGUNG VON ELEKTRON-LOCH-PAAREN

5.1. EINLEITUNG

In den letzten beiden Kapiteln wurde die elektronische Struktur von Metalloberflächen in Abwesenheit externer Felder und deren Response auf statische externe Felder diskutiert. Das Verständnis von den an der Oberfläche ablaufenden physikalischen und chemischen Prozessen erfordert darüberhinaus eine Kenntnis des dynamischen Response der Oberfläche. Für eine Vielzahl von Oberflächenuntersuchungsmethoden, die Photonen, Elektronen, neutrale Atome u.a. als externe Sonde benutzen, ist dabei der Response der Metallelektronen wesentlich. Dies gilt ebenfalls für die Untersuchung von Physisorptions- und Chemisorptionsprozessen wie auch für photonen- oder elektronenstimulierte Desorption.

Von zentraler Bedeutung ist dabei ein Verständnis der Natur und Zerfallsmechanismen von Adsorbatanregungen. Angeregte Zustände von Molekülen in der Nähe von Metalloberflächen können entweder durch spontane Emission eines Photons oder auch durch strahlungslosen Energietransfer ins Metall zerfallen. Die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Zerfallskanäle und damit die Lebensdauer des angeregten Zustands hängt dabei ab vom Abstand d des Moleküls zur Metalloberfläche. Die experimentelle und theoretische Untersuchung dieser Abstandsabhängigkeit ist daher von Interesse.

Für unendlich große Abstände ist die Lebensdauer durch die Lebensdauer für den angeregten Zustand des freien Moleküls gegeben: $\tau(d) \rightarrow \tau_0$ für $d \rightarrow \infty$. Im allgemeinen genügt es, sich auf molekulare Übergänge zu beschränken, die durch einen Wechselwirkungs-Hamiltonoperator in elektrischer Dipol-Näherung vermittelt werden, so daß also das angeregte Molekül als oszillierender Dipol betrachtet werden kann. Für einen Dipol mit Moment μ ist dann die Lebensdauer gegeben durch^{3,72}:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{4}{3} \frac{\mu^2}{\hbar} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3. \quad (5.1)$$

Für die Streckschwingung des CO-Moleküls ergibt dies mit einer Anregungsenergie $\hbar\omega \approx 0.25\text{eV}$ und einem Dipolmoment $\mu = 0.1D$ eine Lebensdauer $\tau_0 = 0.04\text{s}$. Für elektronische Anregungen hat man typische Energien von einigen eV und

Lebensdauern von $\tau_0 \approx 10 - 100\text{ns}$.

Für Abstände $d > 1000\text{\AA}$ oszilliert die Lebensdauer mit dem Abstand, was sich ohne Berücksichtigung des strahlungslosen Energietransfers verstehen läßt. In Bereich $d \gg \lambda$ kann das Dipolfeld durch ein transversales, mit $\frac{1}{r}$ abfallendes Strahlungsfeld beschrieben werden³. Ein Teil dieses Strahlungsfeldes wird an der Metalloberfläche reflektiert, und führt zu einer Wechselwirkung des Moleküls mit seinem eigenem Strahlungsfeld. Die Interferenz zwischen der vom Dipol ausgestrahlten und der von der Oberfläche reflektierten Welle erklärt damit die beobachteten Oszillationen der Lebensdauer^{72,73}.

Für kleinere Abstände muß auch der strahlungslose Energietransfer ins Metall mitberücksichtigt werden, der zu einem raschen Abfall der Lebensdauer führt. Der durch das Dipolfeld im Metall induzierte Elektronenstrom wird durch Stöße der Elektronen mit Phononen oder Störstellen gedämpft. Die Abstandsabhängigkeit der Lebensdauer läßt sich dann beschreiben durch

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\mu^2}{4d^3\hbar} 2\text{Im} \frac{\epsilon_b(\omega) - 1}{\epsilon_b(\omega) + 1}, \quad (5.2)$$

wobei ϵ_b die Dielektrizitätskonstante des Festkörpers ist. Im Drudemodell wird sie bestimmt durch die Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{4\pi\hbar e^2/m}$ und die mittlere freie Weglänge der Elektronen $l = v_F\tau'$ gemäß $\epsilon_b(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega(\omega + i/\tau')$. Für $\frac{1}{\tau'} \ll \omega \ll \omega_p$ gilt dann näherungsweise

$$\frac{1}{\tau_{\text{drude}}} = \frac{\mu^2}{4d^3\hbar} \cdot 8 \frac{\omega}{\omega_p} \frac{\omega_F}{\omega_p} \frac{1}{k_F l} \quad (5.2')$$

Für kleine Abstände besteht auch die Möglichkeit der Anregung von Elektron-Loch-Paaren oder von Plasmonen. Für Dipolfrequenzen deutlich unterhalb der Plasmafrequenz, $\omega \ll \omega_p$, ist die Anregung von Elektron-Loch-Paaren der entscheidende Zerfallsmechanismus, der u.a. von Persson et al.^{74,75,76} betrachtet wurde. Dabei zeigte sich, daß dafür ein realistisches Modell der Oberfläche wichtig ist. Ein geeignetes Näherungsverfahren, dem die im Rahmen des Dichte-Funktional-Formalismus selbstkonsistent berechneten Wellenfunktionen und induzierten Potentiale zugrundeliegen, wurde von Persson et al.^{25,26} vorgeschlagen. Da bei endlichen Frequenzen die externen Felder nur unvollständig abgeschirmt werden,

wird der tief ins Metall reichende Anteil des abgeschirmten Dipolpotentials abgespalten und das übrigbleibende sog. Oberflächenpotential kann durch das gesamte abgeschirmte Coulombpotential im statischen Grenzwert approximiert werden.

In der Arbeit von Persson und Lang²⁵ wurde der Beitrag des Oberflächenpotentials zur Dämpfungsrate behandelt, und anschließend von Persson und Andersson²⁶ durch die Berücksichtigung des langreichweitigen Volumenpotentials ergänzt. Dabei wurde jedoch der Interferenzterm zwischen Oberflächen- und Volumenbeitrag, dessen allgemeine Bedeutung von Persson und Zaremba²⁷ diskutiert wurde, sowie der Beitrag des induzierten Austausch- und Korrelationspotentials zum abgeschirmten Dipolpotential vernachlässigt.

Inhalt dieses Kapitels ist also die Untersuchung der Lebensdauer angeregter Dipole unter Berücksichtigung des Interferenzterms und des induzierten XC-Potentials. Wie in den Arbeiten von Persson et al. betrachten wir dabei nur kleine Anregungsfrequenzen $\omega \ll \omega_p$ und Dipol-Metall-Abstände im Bereich einiger zehn Angström. Mit dieser Einschränkung ist es möglich, für das Feld des Dipols die Nahfeldnäherung³ ($d \ll \lambda$) zu benutzen, d.h. die Zeitabhängigkeit des externen Dipolpotentials wird allein beschrieben durch einen Faktor $e^{-i\omega t}$, während sich die Ortsabhängigkeit durch Lösung der statischen Poissonsgleichung ergibt: $\phi(\vec{r}; t) = \phi(\vec{r}; \omega) e^{-i\omega t}$. In dieser Näherung entspricht der Dipol also einem longitudinalen externem Feld. Für kleine Anregungsfrequenzen $\omega \ll \omega_p$ können die Metallelektronen dem langsam variierenden externem Potential fast augenblicklich folgen, so daß also die induzierten Coulomb- und XC-Potentiale in guter Näherung durch eine statische Rechnung ermittelt werden können. Die Zeitabhängigkeit der induzierten Potentiale wird also ebenfalls bestimmt durch den Faktor $e^{-i\omega t}$, und für den Oberflächenanteil des abgeschirmten Coulombpotentials und für das induzierte XC-Potential können die Ergebnisse der statischen Rechnungen des letzten Kapitels benutzt werden.

Im nächsten Abschnitt diskutieren wir die zeitabhängigen Potentiale in quasistatischer Näherung und deren Aufspaltung in Oberflächen- und Bulkanteil. Zusammen mit den Wellenfunktionen der ungestörten Oberfläche (vgl. Abschnitt 2.3) werden diese anschließend in Abschnitt 5.3 für die Berechnung der Dämpfungsrate (inverse Lebensdauer) mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie benutzt. Die Er-

gebnisse werden in Abschnitt 5.4 diskutiert.

5.2. POTENTIALE

Ein externes Potential führt zu einer Umverteilung der Elektronen im Metall und somit zu einer induzierten Dichte und einem induziertem Potential. Im Fall einer statischen Störung ist dabei die induzierte Ladung dem Betrag nach gleich groß wie die externe Ladung, so daß im Metall die Störung vollkommen abgeschirmt wird. Bei einer zeitabhängigen Störung ist die Abschirmung jedoch nur unvollständig. Inhalt dieses Abschnitts ist die Diskussion der bei der Berechnung der Lebensdauer eines angeregten Dipols nahe einer Metalloberfläche zu berücksichtigenden Potentiale. Wir besprechen zunächst das externe Potential des Dipols.

5.2.1. DAS EXTERNE POTENTIAL EINES DIPOLS

Obwohl durch den Dipol die Translationssymmetrie der reinen Oberfläche in $\vec{x}_{\parallel} = (x, y)$ gestört ist, erweist sich eine zweidimensionale Fouriertransformation nach $\vec{q}_{\parallel}$ weiterhin als günstig. Im Fall einer lokalisierten Ladungsverteilung kann das dazugehörige Potential durch eine mit der Entfernung von der Quelle exponentiell abfallende z -Abhängigkeit und einen nur von der inneren Geometrie der Quelle abhängigen, z -unabhängigen Faktor $\vec{\phi}(\vec{q}_{\parallel})$ beschrieben werden.

Um diesen Faktor für einen beliebig orientierten Dipol mit Moment $\vec{\mu}$ am Ort $\vec{d} = (0, 0, -d)$ zu berechnen, gehen wir hier jedoch zurück auf die bekannte Darstellung des Dipolpotentials im Ortsraum³

$$\phi_{\text{dip}}(\vec{r}; \omega) = \frac{\vec{\mu} \cdot (\vec{r} - \vec{d})}{|\vec{r} - \vec{d}|^3} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{d}|}. \quad (5.3)$$

Mit Gl. (2.52) ergibt sich für die Fourierkomponente nach partieller Integration

$$\phi_{\text{dip}}(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \left(i\vec{\mu}_{\parallel} \cdot \vec{q}_{\parallel} + \mu_z \frac{d}{dz} \right) \int d^2 x_{\parallel} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{d}|} e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel}}.$$

Die Berechnung des Integrals erfolgt in Polarkoordinaten, also $\vec{x}_{\parallel} \rightarrow (\rho, \varphi)$. Dann erweist sich das φ -Integral als Integraldarstellung der zylindrischen Besselfunktion nullter Ordnung $J_0(q_{\parallel}\rho)$, und der Faktor $|\vec{r} - \vec{d}|^{-1} = (\rho^2 + (z+d)^2)^{-\frac{1}{2}}$ kann als Integral über eine Besselfunktion der gleichen Ordnung dargestellt werden³

$$\int_0^{\infty} \frac{\rho \, d\rho}{\sqrt{\rho^2 + (z+d)^2}} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-i\vec{q}_{\parallel}\rho \cos \varphi} = \int_0^{\infty} \rho \, d\rho J_0(q_{\parallel}\rho) \int_0^{\infty} dk e^{-k|z+d|} J_0(k\rho).$$

Benutzt man die Orthogonalität der Besselfunktionen, so erhält man

$$\phi_{dip}(\vec{q}_{||}, z; \omega) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \left(i\vec{\mu}_{||} \cdot \vec{q}_{||} + \mu_z \frac{d}{dz} \right) \frac{e^{-q_{||}|z+d|}}{q_{||}}.$$

Somit ist also für $z > -d$ das fouriertransformierte Dipolpotential gegeben durch

$$\phi_{dip}(\vec{q}_{||}, z; \omega) = \frac{2\pi}{q_{||}} e^{-q_{||}z} \times \tilde{\phi}_{dip}(\vec{q}_{||}, \omega) \quad (5.4)$$

mit

$$\tilde{\phi}_{dip}(\vec{q}_{||}, \omega) = \frac{\mu_z q_{||} - i\vec{\mu}_{||} \cdot \vec{q}_{||}}{(2\pi)^2} e^{-q_{||}d}. \quad (5.5)$$

Wegen des exponentiellen Faktors $e^{-q_{||}d}$ fällt die Amplitude des Dipolpotentials also für große $q_{||}$ schnell ab; wesentliche Beiträge zur Fourierzerlegung des Dipolpotentials kommen also von den Fourierkomponenten zu $q_{||} \approx \frac{1}{d}$, so daß man sich bei großen Abständen auf kleine Parallelimpulsüberträge $\vec{q}_{||}$ beschränken kann.

5.2.2. INDUZIerte DICHTe UND POTENTIALe

Für schwache Störungen ist der Response proportional zum angelegten Feld, im Fall des Dipols also zu $\tilde{\phi}_{dip}(\vec{q}_{||}, \omega)$, und die einzelnen Fourierkomponenten $\delta n(\vec{q}_{||}, z; \omega)$, $\delta \phi(\vec{q}_{||}, z; \omega)$ sind voneinander unabhängig. Wir betrachten hier also eine beliebige Fourierkomponente $\vec{q}_{||}$ und dementsprechend ein externes Potential

$$\phi_{ext}(\vec{q}_{||}, z; \omega) = \frac{2\pi}{q_{||}} e^{-q_{||}z}.$$

Die Überlegungen dieses und der nächsten Abschnitte gelten aber für beliebige externe Felder mit endlichen Parallelwellenvektor $\vec{q}_{||}$.

Der Zusammenhang zwischen induzierter Dichte und induziertem Potential ist durch die Poisson-Gleichung gegeben, für die Fourierkomponenten $\delta n(\vec{q}_{||}, z; \omega)$, $\phi(\vec{q}_{||}, z; \omega)$ also entsprechend Abschnitt 2.4 durch

$$\delta \phi(\vec{q}_{||}, z; \omega) = \frac{2\pi}{q_{||}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz' e^{-q_{||}|z-z'|} \delta n(\vec{q}_{||}, z'; \omega). \quad (5.6)$$

Für eine induzierte Dichte, die auf den Bereich der Oberfläche lokalisiert ist, erhält man daraus das asymptotische Verhalten tief im Vakuum bzw. tief im Metall

$$\delta \phi(\vec{q}_{||}, z; \omega) \approx \begin{cases} \frac{2\pi}{q_{||}} e^{+q_{||}z} g(\vec{q}_{||}, \omega) \\ \frac{2\pi}{q_{||}} e^{-q_{||}z} Q(\vec{q}_{||}, \omega) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z \ll 0 \\ z \gg 0, \end{cases} \quad (5.7)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} g(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \\ Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \end{aligned} \right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\mp q_{\parallel} z'} \delta n(\vec{q}_{\parallel}, z'; \omega) dz' . \quad (5.8)$$

Es wird also analog wie beim externen Potential beschrieben durch eine exponentielle z -Abhängigkeit sowie Oberflächen-Responsefunktionen $g(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$, $Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$, die das detaillierte Responseverhalten charakterisieren. $g(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ und $1 + Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ entsprechen dem quasistatischen Limes der Fresnelkoeffizienten (1.5) für die Reflexion und Transmission einer ebenen Welle. Im Fall einer zeitabhängigen Störung wird das externe Feld unvollständig abgeschirmt, d.h. für die induzierte Oberflächenladung gilt $\sigma(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \int \delta n(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) dz \neq -1$.

Um Aussagen über g , Q und σ zu gewinnen, betrachten wir zunächst die Beschreibung des Response im Rahmen der klassischen Elektrodynamik (lokale Optik)³. Das dort benutzte Modell der Bildladung entspricht einer auf der Oberfläche singulären Ladungsdichte, also $\delta n(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) = \sigma(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \delta(z)$, so daß die beiden Responsefunktionen mit der Oberflächenladung übereinstimmen: $g(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \sigma(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$. Das gesamte Änderung des Coulombpotentials $\phi = \phi_{ext} + \delta\phi$ ist dann gegeben durch

$$\phi(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) = \begin{cases} \frac{2\pi}{q_{\parallel}} (e^{-q_{\parallel} z} + \sigma e^{+q_{\parallel} z}) \\ \frac{2\pi}{q_{\parallel}} (1 + \sigma) e^{-q_{\parallel} z} \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} z < 0 \\ z > 0 \end{cases} .$$

Die Anschlußbedingungen der lokalen Optik, also Stetigkeit des Potentials bzw. der Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes und Stetigkeit der Normalkomponenten des elektrischen Verschiebungsvektors $D_z = \epsilon E_z$, liefern dann eine von $\vec{q}_{\parallel}$ unabhängige induzierte Oberflächenladung

$$\sigma(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{1 - \epsilon(\omega)}{1 + \epsilon(\omega)} \quad \text{für alle } \vec{q}_{\parallel} . \quad (5.9)$$

Mit einer Drude-Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ erhält man dann $\sigma = \omega_p^2/(2\omega^2 - \omega_p^2) \approx -1$ für $\omega \ll \omega_p$. Im statischen Limes führt dies also wieder direkt zu vollständiger Abschirmung.

Die mikroskopische Beschreibung des Response im Rahmen der nichtlokalen Optik führt jedoch auf eine nichtsinguläre Dichte mit Friedeloszillationen, so

daß die Responsefunktionen $g(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$, $Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ nicht mit der induzierten Oberflächenladung übereinstimmen. Diese Verbreiterung der induzierten Dichte ist jedoch auf den Bereich der Oberfläche konzentriert mit einer typischen Ausdehnung von etwa einer Fermi-Wellenlänge (vgl. Kap. 3 und 4).

Die Korrektur der Responsefunktion $g(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$, $Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ wird nun im wesentlichen bestimmt durch den Schwerpunkt der induzierten Dichte²⁷ (vgl. Gl. (1.6))

$$\begin{aligned} g(\vec{q}_{\parallel}, \omega) &= \frac{1 - \epsilon(\omega)}{1 + \epsilon(\omega)} - 2q_{\parallel} d_{\perp}(\omega) \frac{\epsilon(\omega)(\epsilon(\omega) - 1)}{(\epsilon(\omega) + 1)^2} + 0(q_{\parallel}^2), \\ Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega) &= \frac{1 - \epsilon(\omega)}{1 + \epsilon(\omega)} + 2q_{\parallel} d_{\perp}(\omega) \frac{\epsilon(\omega) - 1}{(\epsilon(\omega) + 1)^2} + 0(q_{\parallel}^2). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dabei ist für endliche Frequenzen der Schwerpunkt eine komplexe Größe, bei der der Imaginärteil den Energieübertrag auf das Metall beschreibt¹¹. Für den Faktor $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)^2$ erhält man mit der Drude-Dielektrizitätskonstante $\omega^2 \omega_p^2 / (2\omega^2 - \omega_p^2)^2$, so daß also für kleine $q_{\parallel}$, ω die Responsefunktion Q durch die induzierte Oberflächenladung approximiert und der Korrekturterm vernachlässigt werden kann.

5.2.3. OBERFLÄCHEN- UND VOLUMENPOTENTIAL

Für die weitere Rechnung ist es zweckmäßig, das abgeschirmte Coulombpotential in zwei Anteile aufzuspalten, die als Oberflächen- und Volumenpotential (bulk potential) bezeichnet werden

$$\begin{aligned} \phi(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) &= \phi_{ext}(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) + \delta\phi(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) \\ &= \phi_{surf}(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) + \phi_{bulk}(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega). \end{aligned}$$

Diese Potentiale genügen ebenfalls der Poissongleichung, unterscheiden sich aber vom externen und vom induzierten Potential durch die zu berücksichtigenden Randbedingungen. Im Metall wird das asymptotische Verhalten des Oberflächenpotentials allein durch die Friedeloszillationen bestimmt (vgl. Gl. (4.23)). Die Aufspaltung ist vorteilhaft sowohl bei der selbstkonsistenten Berechnung der induzierten Dichte für beliebige, $\vec{q}_{\parallel}$, ω -abhängige externe Störungen analog dem in Kap. 4 vorgestellten Verfahren¹⁸ als auch bei der Untersuchung von Energieübertragungsprozessen an Metalloberflächen durch Elektron-Loch-Paar-Anregung, z.B. beim Dipolzerfall^{25,26,27}.

Ausgangspunkt der Zerlegung ist dabei die asymptotische Form des abgeschirmten Coulombpotentials im Metall, Gl. (5.7). Man definiert nun das Volumenpotential ϕ_{bulk} derart, daß es für alle z durch die asymptotische Form des Gesamtpotentials im Metall bestimmt ist, also

$$\phi_{bulk}(\vec{q}_{||}, z; \omega) \equiv \frac{2\pi}{q_{||}} e^{-q_{||}z} (1 + Q(\vec{q}_{||}, \omega)) . \quad (5.11)$$

Mit der nach Gl. (5.10) diskutierten Näherung für $q_{||} \approx 0$ und $\omega \approx 0$ folgt dann

$$\phi_{bulk}(\vec{q}_{||}, z; \omega) \approx -2 \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \frac{2\pi}{q_{||}} e^{-q_{||}z} . \quad (5.12)$$

Im Fall $\omega = 0$ verschwindet das Volumenpotential also identisch.

Das Oberflächenpotential wird definiert als Differenz von Gesamt- und Volumenpotential

$$\phi_{surf}(\vec{q}_{||}, z; \omega) \equiv \delta\phi(\vec{q}_{||}, z; \omega) - \frac{2\pi}{q_{||}} e^{-q_{||}z} Q(\vec{q}_{||}, \omega) . \quad (5.13)$$

Im statischen Limes stimmt also das Oberflächenpotential mit dem Gesamtpotential überein. Bei der Untersuchung des asymptotischen Verhaltens des Potentials, Gl. (5.7), war eine auf den Bereich der Oberfläche lokalisierte, also nicht notwendig singuläre, induzierte Dichte angenommen worden. Ist diese Voraussetzung erfüllt, wird also das Oberflächenpotential im Metall verschwinden. Tatsächlich zeigt jedoch die induzierte Dichte Friedeloszillationen, d.h. ein mit $1/z^2$ gedämpftes oszillierendes Verhalten, und damit wird auch das asymptotische Verhalten des Oberflächenpotentials im Metall durch die Friedeloszillationen bestimmt werden.

Bei der Berechnung der Lebensdauer eines angeregten Dipols sind für nicht zu kleine Abstände zur Metalloberfläche nur die Beiträge für kleine Parallelimpulsüberträge $\vec{q}_{||}$ wesentlich. Betrachten wir nochmal den Response im Modell der lokalen Optik, also eine an der Oberfläche singuläre induzierte Dichte. Dann ist das Oberflächenpotential im Metall für $z > 0$ identisch Null, für $z < 0$ erhält man

$$\phi_{surf}(\vec{q}_{||}, z; \omega) = \frac{2\pi}{q_{||}} \sigma (e^{+q_{||}z} - e^{-q_{||}z}) .$$

Für kleine $q_{||}$ folgt dann durch Entwicklung der Exponenten $\phi_{surf}(\vec{q}_{||}, z; \omega) \approx 4\pi\sigma z = \phi_{surf}(0, z; \omega)$. Das Oberflächenpotential für kleine $q_{||}$ kann also durch

den $q_{\parallel} = 0$ -Limes ersetzt werden, der dem durch eine homogen geladene Platte erzeugten Potential entspricht.

Um diese Aussage auf induzierte Dichten der nichtlokalen Optik zu verallgemeinern, betrachten wir zunächst die Poissongleichung für das Oberflächenpotential

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - \tilde{q}_{\parallel}^2 \right) \phi_{surf}(\tilde{q}_{\parallel}, z; \omega) = -4\pi \delta n(\tilde{q}_{\parallel}, z; \omega), \quad (5.14)$$

und deren Lösung durch die Integraldarstellung des Oberflächenpotential entsprechend Gl. (5.6, 5.13)

$$\begin{aligned} \phi_{surf}(\tilde{q}_{\parallel}, z; \omega) &= \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \left(e^{-q_{\parallel}|z-z'|} - e^{-q_{\parallel}(z-z')} \right) \delta n(\tilde{q}_{\parallel}, z'; \omega) \\ &= \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \int_z^{\infty} dz' \left(e^{+q_{\parallel}(z-z')} - e^{-q_{\parallel}(z-z')} \right) \delta n(\tilde{q}_{\parallel}, z'; \omega). \end{aligned} \quad (5.15)$$

Kleine $q_{\parallel}^2$ in Gl. (5.14) können im Bereich der Oberfläche vernachlässigt werden, denn in diesem Bereich, dessen typische Abmessung durch die Fermi-Wellenlänge gegeben ist, variiert das Oberflächenpotential stark. Dies führt also zu einer $\tilde{q}_{\parallel} = 0$ -Lösung der Poissongleichung, wie auch aus der Integraldarstellung zu sehen ist: im Bereich der Oberfläche, $z \approx 0$, sind die größten Beiträge zum Integral (5.15) zu erwarten, da nur dort die induzierte Dichte wesentlich von Null verschieden ist. Im Grenzfall kleiner Parallelimpulsüberträge $\tilde{q}_{\parallel}$ können die Exponenten entwickelt werden gemäß $e^x - e^{-x} = 2 \sinh x \approx 2x$. Ersetzt man zusätzlich auch die induzierte Dichte $\delta n(\tilde{q}_{\parallel}, z; \omega)$ näherungsweise durch ihren $\tilde{q}_{\parallel} = 0$, $\omega = 0$ Limes $\delta n(0, z; 0)$, so erhält man also

$$\begin{aligned} \phi_{surf}(\tilde{q}_{\parallel}, z; \omega) &\approx 4\pi \int_z^{\infty} (z - z') \delta n(0, z'; 0) dz' \\ &= \phi_{surf}(0, z; 0) \end{aligned} \quad \text{für } q_{\parallel}|z - z'| \ll 1.$$

Tief im Metall ist das Oberflächenpotential wie im Fall $\tilde{q}_{\parallel} = 0$ durch Friedel-oszillationen proportional zu z^{-2} charakterisiert¹⁶. Tief im Vakuum ist das Oberflächenpotential durch eine exponentielle z -Abhängigkeit gekennzeichnet

$$\begin{aligned} \phi_{surf}(\tilde{q}_{\parallel}, z; \omega) &\approx \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \left(e^{+q_{\parallel}z} g(\tilde{q}_{\parallel}, \omega) - e^{-q_{\parallel}z} Q(\tilde{q}_{\parallel}, \omega) \right) \\ &\approx -\frac{2\pi}{q_{\parallel}} e^{-q_{\parallel}z} Q(\tilde{q}_{\parallel}, \omega). \end{aligned}$$

Dies ist zu vergleichen mit dem linearen Verhalten des Oberflächenpotentials für $\vec{q}_{\parallel} = 0$, so daß die Näherung $\vec{q}_{\parallel} = 0$ im Vakuum nicht gerechtfertigt wäre. Bei der Berechnung von Übergangsraten bei Elektron-Loch-Paar Anregung mit zeitabhängiger Störungsrechnung kann dennoch das Oberflächenpotential durch seinen $\vec{q}_{\parallel} = 0$ -Limes ersetzt werden, da die zur Berechnung der Matrixelemente benutzten Wellenfunktionen im Vakuum schnell verschwinden, so daß die asymptotische Form der Potentiale dort nicht entscheidend ist.

5.2.4. AUSTAUSCH UND KORRELATION

Wie in Kapitel 4. diskutiert wurde, ist bei der Untersuchung des linearen Response des Elektronengases auf externe Störungen eine konsistente Behandlung von Austausch und Korrelation wichtig, d.h. sowohl bei der Berechnung der Elektronendichte in Abwesenheit externer Felder wie auch bei der Berechnung der induzierten Dichten und Potentiale durch Störungstheorie muß XC berücksichtigt werden. Die Vernachlässigung von XC führt zu einer Verschiebung des Schwerpunkts der induzierten Dichte und zu einer Verletzung von Summenregeln.

Bei einer Berechnung der Dämpfungsrate mit Hilfe zeitabhängiger Störungsrechnung ist daher als Störung das gesamte abgeschirmte Potential einschließlich des induzierten XC-Potentials zu berücksichtigen. Bei der Berechnung der Dipol-lebensdauer ist damit neben dem externen Dipolpotential und dem induzierten Coulombpotential also auch das induzierte XC-Potential in die Berechnung der Matrixelemente einzubeziehen.

Wie im Fall der Coulomb-Potential ist auch für die Berechnung des induzierten XC-Potentials für endliche Parallelimpulsüberträge im Prinzip eine Kohn-Sham-Rechnung bzw. eine Störungsrechnung entsprechend den Integralgleichungen (4.4', 4.5') für alle Fourierkomponenten $\phi_{ext}(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega)$ des externen Potentials erforderlich. Da die bisherigen Überlegungen bezüglich des Oberflächen- und Volumenpotentials weiterhin ihre Gültigkeit behalten, ist es im Hinblick auf die Ergebnisse von Kapitel 4. naheliegend (vgl. Abb. 14), die Fouriertransformierte des XC-Potential, $\delta v_{xc}(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega)$, durch ihre statische, $\vec{q}_{\parallel} = 0$ -Komponente zu ersetzen und bei der Berechnung der (partiellen) Übergangsrate und der Dipol-lebensdauer das Oberflächenpotential einfach durch das induzierte XC-Potential $\delta v_{xc}(0, z; 0)$ zu ergänzen.

5.2.5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Diskussion der letzten Abschnitte läßt sich wie folgt zusammenfassen: Die zweidimensionale Fouriertransformation des externen Dipolpotentials bzw. allgemein einer beliebigen, tief im Vakuum lokalisierten und begrenzten Ladungsverteilung hat eine exponentiell abfallende Abhängigkeit der Fourierkomponenten mit zunehmendem Parallelimpulsübertrag $\tilde{q}_{\parallel}$, so daß also nur kleine $\tilde{q}_{\parallel}$ wesentlich beitragen (long wavelength limit). Das induzierte Potential läßt sich im asymptotischen Bereich $|z| \gg 0$ durch Responsefunktionen $g(\tilde{q}_{\parallel}, \omega)$ und $Q(\tilde{q}_{\parallel}, \omega)$ charakterisieren, die eine Aufspaltung des abgeschirmten Coulombpotentials $\phi = \phi_{ext} + \delta\phi$ in ein Oberflächenpotential und ein Volumenpotential nahelegen. Im Grenzfall großer Wellenlängen läßt sich dann das Oberflächenpotential durch den $\tilde{q}_{\parallel} = 0$ -Limes approximieren. Beschränkt man sich zusätzlich auf kleine Frequenzen $\omega \ll \omega_p$, so können die Metallelektronen dem äußeren Feld instantan folgen, so daß für das Oberflächenpotential eine statische Rechnung, wie sie in Kap. 4 vorgestellt wurde, ausreichend ist.

5.3. BERECHNUNG DER LEBENSDAUER DES ANGEREGTEN ZUSTANDS

Um die Dämpfungsrate $\frac{1}{\tau}$ (inverse Lebensdauer) für einen vibrations- oder elektronisch angeregten Zustand eines Moleküls mit elektrischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ nahe einer Metalloberfläche durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren zu berechnen, geht man aus von der zeitabhängigen Störungstheorie (Fermi's goldene Regel)

$$\frac{1}{\tau} = w = \frac{4\pi}{\hbar} \int d^3k \int d^3k' n_k (1 - n_{k'}) \times |\langle \vec{k}' | e \phi | \vec{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon + \hbar\omega - \epsilon'). \quad (5.16)$$

Dabei wurde ein Faktor 2 für den Elektronenspin berücksichtigt. Wie bisher wird die Metalloberfläche durch ein Jellium-Modell beschrieben. Bei einer Kontinuumsnormierung sind die Elektronenwellenfunktionen dann gegeben durch (vgl. Gl. (2.41))

$$|\vec{k}\rangle \doteq \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{x}_{\parallel}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \psi_{k_s}(z). \quad (5.17)$$

Als Störung wirkt das abgeschirmte Dipolpotential, das im letzten Abschnitt besprochen wurde. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten n_k sind für Temperatur $T = 0$ gegeben durch

$$n_k = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} |\vec{k}| < k_F \\ |\vec{k}| > k_F \end{cases}. \quad (5.18)$$

Im folgenden nutzen wir zunächst die Translationssymmetrie parallel zu Oberfläche, die Energieerhaltung sowie die Einschränkung durch die Besetzungszahlen, um die Integration über $\vec{k}$, $\vec{k}'$ auf ein Doppelintegral zu reduzieren.

5.3.1. ENERGIE- UND PARALLELIMPULSERHALTUNG

REDUKTION AUF PARTIELLE ÜBERGANGSRATE

Wir betrachten zunächst das Matrixelement $\langle \vec{k}' | \phi | \vec{k} \rangle$ in Gl. (5.16) für ein beliebiges Potential $\phi(\vec{r})$ mit Fourierzerlegung entsprechend Gl. (2.52). Die zweidimensionale Translationssymmetrie führt mit Gl. (5.17) zu einer Deltafunktion für die Erhaltung der Parallelkomponenten des Impulses und einem Matrixelement der nur von z abhängigen Wellenfunktion ψ_{k_z} mit der Fourierkomponente des Potentials für $\vec{q}_{\parallel} = \vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel}$

$$\langle \vec{k}' | \phi | \vec{k} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \psi_{k'_z}^*(z) \phi(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) \psi_{k_z}(z) \Big|_{\vec{q}_{\parallel} = \vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel}}. \quad (5.19)$$

Offensichtlich kann die Übergangsrate für jedes $\vec{q}_{\parallel}$ getrennt berechnet werden: mit einer partiellen Übergangsrate $w(\vec{q}_{\parallel})$ und der Abkürzung

$$M(\vec{q}_{\parallel}; k'_z, k_z) \equiv \int dz \psi_{k'_z}^*(z) \phi(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega) \psi_{k_z}(z)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} w &= \int d^2 q_{\parallel} w(\vec{q}_{\parallel}), \\ w(\vec{q}_{\parallel}) &= \frac{4\pi e^2}{\hbar} \int d^3 k \int d^3 k' n_k (1 - n_{k'}) \delta(\epsilon' - \epsilon - \hbar\omega) \\ &\quad \times \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \delta(\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \left| M(\vec{q}_{\parallel}; k'_z, k_z) \right|^2. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Als nächstes kann nun die Erhaltung der Energie und der Parallelkomponenten des Impulses, also insgesamt drei Bedingungen, benutzt werden, um die $\vec{k}'$ -Integration auszuführen. Wegen $\epsilon = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ folgt nämlich unter Berücksichtigung von $k_z \geq 0$ für eine beliebige Funktion $f(\vec{k}, \vec{k}')$

$$\begin{aligned} w(\vec{q}_{\parallel}) &= \int_{k_z > 0} d^3 k' \delta(\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \delta(\epsilon + \hbar\omega - \epsilon') f(\vec{k}, \vec{k}') \\ &= \int_0^{+\infty} dk'_z \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_{\parallel}^2 + k_z^2) + \hbar\omega - \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}'_{\parallel}^2 + k_z'^2)\right) f(\vec{k}, \vec{k}') \Big|_{\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}} \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} \frac{d(k_z'^2)}{2k'_z} \delta\left(\vec{k}_{\parallel}^2 + k_z^2 + \frac{2m}{\hbar}\omega - \vec{k}'_{\parallel}^2 - k_z'^2\right) f(\vec{k}, \vec{k}') \Big|_{\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel}} \end{aligned}$$

oder für die partielle Übergangsrate $w(\vec{q}_{\parallel})$ schließlich

$$w(\vec{q}_{\parallel}) = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \frac{m}{\hbar^2} \int_{k_z > 0} d^3k n_k (1 - n_{k'}) \frac{1}{k'_z} \left| M(\vec{q}_{\parallel}; k'_z, k_z) \right|^2 \Big|_{k'_z = +\sqrt{\vec{k}_{\parallel}^2 + k_z^2 + \frac{2m}{\hbar} \omega - (\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel})^2}} \quad (5.21)$$

Bei der nun folgenden $\vec{k}$ -Integration sind wegen des Faktors n_k in (5.16) im Anfangszustand $|\vec{k}\rangle$ nur Elektronen innerhalb der Fermikugel zu berücksichtigen, d.h. $k \leq k_F$. Diese Elektronen werden in Zustände oberhalb des Ferminiveaus gestreut, so daß wegen der Energieerhaltung für die Energie des Anfangszustands $\epsilon = \epsilon' - \hbar\omega > \epsilon_F - \hbar\omega$ als weitere Einschränkung zu beachten ist. Die $\vec{k}$ -Integration ist somit auf eine Kugelschale

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon_F - \hbar\omega)} \leq |\vec{k}| \leq \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\epsilon_F}$$

beschränkt, so daß es zweckmäßig ist, zu Kugelkoordinaten im k -Raum überzugehen. Dabei ist wegen $k_z = k \cos \vartheta \geq 0$ zusätzlich der Winkel ϑ auf das Intervall $[0, \frac{\pi}{2}]$ beschränkt. Ersetzt man schließlich die $k = |\vec{k}|$ -Integration durch eine Integration über die Energie, so ergibt dies

$$w(\vec{q}_{\parallel}) = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} k(\epsilon) d\epsilon \int_{\vartheta \leq \frac{\pi}{2}} d\Omega_k \frac{1}{k'_z} \left| M(\vec{q}_{\parallel}; k'_z, k_z) \right|^2 \Big|_{k'_z = +\sqrt{\dots}}$$

Da nur kleine Frequenzen $\omega \ll \omega_p$ betrachtet werden, kann dies mit Hilfe des Mittelwertsatzes der Integralrechnung näherungsweise berechnet werden gemäß $\int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} f(\epsilon) d\epsilon \approx \hbar\omega f(\epsilon_F)$, denn wegen $\omega_p^2 = 4\pi\tilde{n}e^2/m$ oder $\omega_F/\omega_p \approx \sqrt{1.13/r_s}$ gilt für den Bereich metallischer Dichten $\omega \ll \omega_F \approx \omega_p$.

Die Abhängigkeit des Integranden vom Azimuthwinkel φ ist über

$$k'_z = \sqrt{\vec{k}_{\parallel}^2 + k_z^2 + \frac{2m}{\hbar}\omega - (\vec{k}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel})^2}$$

gegeben. Für kleine Energie- und Parallelimpulsüberträge kann das Quadrat des Parallelimpulsvektors vernachlässigt werden und die Wurzel entwickelt werden.

Wählt man $\vec{q}_{\parallel} = q_{\parallel} \vec{e}_z$, so folgt

$$k'_z \approx k_z + \frac{q_{\parallel}}{\cos \vartheta} (\eta - \sin \vartheta \cos \varphi) \quad \text{mit} \quad \eta \equiv \frac{m\omega}{\hbar k_F q_{\parallel}}. \quad (5.22)$$

Für kleine $q_{\parallel}$ kann also im Integranden $\frac{1}{k'_z}$ durch $\frac{1}{k_z}$ ersetzt werden. Wegen $k_z = k \cos \vartheta$ und der Einschränkung $k = k_F$ kann auch die Integration über den Raum-

winkel des k -Vektors auch ersetzt werden durch eine Integration über k_z und φ

$$\begin{aligned} w(\vec{q}_{\parallel}) &= \frac{4\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 \hbar\omega k_F \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{k_z} |M(\vec{q}_{\parallel}; k'_z, k_z)|^2 \\ &= \frac{4\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 \hbar\omega \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_z} \int_0^{2\pi} d\varphi |M(\vec{q}_{\parallel}; k'_z, k_z)|^2. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Dabei ist k'_z im Matricelement durch Gl. (5.22) gegeben.

5.3.2. MATRICELEMENTE DER z -ABHÄNGIGEN WELLENFUNKTIONEN

In Gl. (5.19) wurde die Translationssymmetrie benutzt, um das Matricelement der Potentiale mit den separierbaren Wellenfunktionen (5.17) auf ein eindimensionales Integral über z , also auf das Matricelement $\langle k'_z | \phi | k_z \rangle$ der nur von z abhängigen Wellenfunktionen $\psi_{k_z}(z)$ mit dem fouriertransformierten Potential $\phi(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega)$ zu reduzieren. Die Berechnung dieses Matricelements für Oberflächen-, Volumen- und induziertes XC-Potential ist der Inhalt dieses Abschnitts. Entsprechend den Überlegungen aus Abschnitt 5.2.4 betrachten wir dabei das Oberflächenpotential und induzierte XC-Potential gemeinsam, schreiben jedoch der Kürze halber hier und in den nächsten Abschnitten nur ϕ_{surf} für $\phi_{surf} + \delta v_{xc}$.

5.3.2.1. MATRICELEMENT DES OBERFLÄCHENPOTENTIALS

Da sowohl die Wellenfunktionen als auch das Oberflächenpotential nur numerisch bekannt sind, muß auch die Berechnung des Matricelements numerisch durchgeführt werden. Es ist dabei jedoch sinnvoll, sich zuerst ein einfaches analytisches Modell zu verschaffen. Zunächst soll aber erörtert werden, welche Bereiche der z -Achse zum Matricelement beitragen.

Wie in Abschnitt 5.2.3 diskutiert wurde, kann die Fouriertransformation des Oberflächenpotentials $\phi_{surf}(\vec{q}_{\parallel}, z; \omega)$ für kleine $\vec{q}_{\parallel}$ durch dessen statische $\vec{q}_{\parallel} = 0$ Komponente $\phi_{surf}(0, z; 0)$ approximiert werden. Dieses Potential, das in Kapitel 4 berechnet wurde, steigt im Vakuum linear mit z an und verschwindet im Metall mit Friedeloszillationen proportional z^{-2} , wobei die Lage des Übergangs zwischen beiden Bereichen grob durch den Schwerpunkt $d_{\perp}$ der induzierten Dichte gegeben ist (vgl. Abb. 14). Dagegen fallen die Wellenfunktionen $\psi_k(z)$ im Vakuum exponentiell gegen Null ab. Das Produkt aus Wellenfunktionen und Potential wird daher nur in einem engen Bereich um den Schwerpunkt der induzierten Dichte

deutlich verschieden von Null sein, also für $z \approx d_{\perp} \approx 0$. Da die Breite dieses Bereichs dabei auf einige Angström beschränkt ist, hängt die Größe des Matrixelements empfindlich von Potential und Wellenfunktionen ab.

Für die Diskussion der k, k' -Abhängigkeit (in diesem Abschnitt schreiben wir wiederum k_z ohne Index) des Matrixelements an Hand einfacher analytischer Modelle bieten sich die in Abschnitt 2.5.1 besprochenen Modelle der unendlich bzw. endlich hohen Potentialbarrieren (IBM, FBM) an. Für die induzierte Dichte kann man, abgesehen von den Friedeloszillationen, als Näherung eine auf -1 normierte Gaußfunktion mit Zentrum $d_{\perp}$ und Breite σ benutzen

$$\delta n(0, z; 0) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{z-d_{\perp}}{\sigma}\right)^2}. \quad (5.24)$$

Die hier benutzte Breite unterscheidet sich von der in Kapitel 3 eingeführten Breite gemäß $\sigma = \lambda/2\sqrt{2\ln 2}$. Für das Oberflächenpotential erhält man dann sofort

$$\begin{aligned} \phi_{surf}(0, z; 0) &= -4\pi(z - d_{\perp}) - 4\pi \int_{-\infty}^z dz' (z - z') \delta n(z') \\ &= \sqrt{8\pi}\sigma x (\operatorname{erf}(x) - 1) + \sqrt{8\pi}\sigma e^{-x^2} \Big|_{x=(z-d_{\perp})/\sqrt{2}\sigma}. \end{aligned}$$

Dabei ist $\operatorname{erf}(x)$ die Fehlerfunktion⁷⁷, definiert durch $\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ und $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ die komplementäre Fehlerfunktion. Das asymptotische Verhalten des Oberflächenpotentials kann mit Hilfe der asymptotischen Entwicklung der Fehlerfunktion für $|x| \rightarrow \infty$ verifiziert werden.

Für die Berechnung des Matrixelements des Oberflächenpotential mit IBM-Wellenfunktionen muß nun das Zentrum der induzierten Ladung mit der Position der unendlich hohen Potentialwand übereinstimmen, um weiterhin eine analytische Rechnung zu ermöglichen, also $d_{\perp} = z_{IB}$ (vgl. dazu Tab. 2, 8). Mit $x = (z - z_{IB})/\sqrt{2}\sigma$ führt dies also zu

$$\begin{aligned} M_{surf}^{(IBM)}(\bar{q}_{\parallel}, k, k') &= \int_{z_{IB}}^{\infty} \sin k'z \phi_{surf}(0, z; 0) \sin kz \, dz \\ &= \frac{\sigma^2}{\sqrt{2}} \int_0^{+\infty} dx \left(\cos \sqrt{2}\sigma(k + k')x - \cos \sqrt{2}\sigma(k - k')x \right) \\ &\quad \times \left(\sqrt{8\pi} x \operatorname{erfc}(x) - \sqrt{8\pi} e^{-x^2} \right) \\ &= \pi\sigma^2 \left[\frac{1 - e^{-\frac{1}{2}\sigma^2(k-k')^2}}{\sigma^2(k-k')^2} - \frac{1 - e^{-\frac{1}{2}\sigma^2(k+k')^2}}{\sigma^2(k+k')^2} \right]. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Offensichtlich verschwindet das Matricelement für $k = 0$ oder $k' = 0$. Wesentliche Beiträge sind also nur für große k, k' zu erwarten. Dies ist physikalisch plausibel, denn für große k dringen die Wellenfunktionen tiefer ins Vakuum, und damit wird die Überlappung mit dem Oberflächenpotential, das im Metall verschwindet, größer.

Bei der Betrachtung des ersten Terms kann man also $|k - k'| \ll k_F$ annehmen. Dies entspricht auch der Schlußfolgerung nach Gl. (5.22). Da auch die Breite σ der induzierten Dichte kleiner ist als die Fermiwellenlänge λ_F , gilt also für den Exponenten $\frac{1}{2}\sigma^2(k - k')^2 \ll 1$. Entwicklung nach $k - k'$ liefert

$$M_{surf}^{(IBM)}(k, k') \approx \frac{1}{2}\pi\sigma^2 \left[1 - \frac{1 - e^{-2\sigma^2 k^2}}{2\sigma^2 k^2} \right] + \frac{1}{2}\pi\sigma^2 \frac{1}{4}(k - k') \left[0 - \frac{(2\sigma^2 k^2 + 1) e^{-2\sigma^2 k^2} - 1}{2\sigma^3 k^3} \right].$$

Für $\sigma k \ll 1$ verschwindet der Korrekturterm zu $(k - k')$, und die Vernachlässigung des $(k - k')$ -Terms führt also zu der Näherung

$$M_{surf}^{(IBM)}(k, k') \approx M_{surf}^{(IBM)}(k) = \frac{1}{2}\pi\sigma^2 \left[1 - \frac{1 - e^{-2\sigma^2 k^2}}{2\sigma^2 k^2} \right]. \quad (5.26)$$

$M_{surf}(k)$ wächst monoton von $M_{surf}(0) = 0$ auf $M_{surf}(\infty) = \frac{1}{2}\pi\sigma^2$, wobei es für kleine k näherungsweise quadratisch von k abhängt. Für $k/k_F \approx 0.22\lambda_F/\sigma$ liegt ein Wendepunkt vor.

Es wäre nun naheliegend, die analytische Untersuchung des Matricelements auf das FBM auszudehnen. Für die Integration über den Bereich, in dem die Wellenfunktionen oszillieren, sind wegen der zusätzlichen Phasenabhängigkeit der Wellenfunktionen die trigonometrischen Funktionen aufzuspalten, so daß zusätzlich auch Integrale des Typs $\int x \operatorname{erfc}(x) \sin bx \, dx$ zu berechnen sind. Im Gegensatz zur $\cos$ -Transformierten für $x \operatorname{erfc}(x)$ gibt es jedoch für die $\sin$ -Transformierte keinen geschlossen, analytischen Ausdruck. Vernachlässigt man daher die Phasen γ_k , so führt dies mit der Annahme $d_\perp = z_{FB}$ wiederum auf Gl. (5.25). Der Beitrag des Intervalls $(-\infty, z_{FB})$ zum Matricelement,

$$\int_{-\infty}^{z_{FB}} \phi_{surf}(z) \exp(+ (p + p')z) \, dz,$$

wird im wesentlichen charakterisiert durch eine $\sigma(p + p')$ -Abhängigkeit. Da also nur die Summe $(p + p')$ auftritt, ist auch hier die Näherung $p + p' \approx 2p$ möglich.

Sowohl im IBM als auch im FBM können also die Nichtdiagonalmatrixelemente durch die Diagonalelemente approximiert werden. Da die FBM-Wellenfunktionen bei geeignet gewählter Potentialbarriere V_0 eine auch quantitativ gute Näherung der selbstkonsistenten Lang-Kohn-Wellenfunktionen darstellen, kann man auch für die mit den Lang-Kohn-Wellenfunktionen berechneten Matrixelemente die Gültigkeit der Näherung $\langle k' | \phi_{surf} | k \rangle \approx \langle k | \phi_{surf} | k \rangle$ erwarten.

Der Ansatz einer Gauß-Funktion für die induzierte Dichte bildet dagegen nur ein sehr grobes und vereinfachtes Modell. Dieser Ansatz vernachlässigt das gedämpft oszillierende Verhalten der selbstkonsistenten induzierten Dichten und fällt darüberhinaus im Metall wesentlich schneller gegen Null ab. Da jedoch die k, k' -Abhängigkeit der Matrixelemente allein durch die Wellenfunktionen bestimmt wird, sollten die bisher getroffenen Feststellungen auch bei Verwendung selbstkonsistenter induzierter Dichten weiterhin ihre Gültigkeit behalten. Im Folgenden soll also stets angenommen werden, daß bei der Berechnung der Matrixelemente des Oberflächenpotentials dessen Nichtdiagonalelemente in guter Näherung durch die Diagonalelemente ersetzt werden können, also

$$M_{surf}(\vec{q}_{||}, k_z, k'_z) \approx M_{surf}(k_z) \equiv \langle k_z | \phi_{surf}(\vec{q}_{||} = 0, \omega = 0) | k_z \rangle \quad (5.27)$$

Damit werden die Matrixelemente des Oberflächenpotentials insbesondere auch unabhängig vom Parallelimpulsübertrag $\vec{q}_{||}$. Die allgemeine k_z -Abhängigkeit entspricht auch bei Berechnung von M_{surf} mit Lang-Kohn-Wellenfunktionen und selbstkonsistenten induzierten Dichten im wesentlichen dem nach Gl. (5.26) diskutierten Verlauf, insbesondere wächst $M_{surf}(k_z)$ mit k_z zunehmend steiler an.

Die Größe des Matrixelements wird vom detailliertem Verlauf des Oberflächenpotentials teilweise empfindlich beeinflusst. Dies kann bereits mit Hilfe der Gl. (5.26) abgeschätzt werden. Der einzige freie Parameter ist hier die Breite σ der induzierten Dichte. Vergleicht man M_{surf} für zwei verschiedene Dichten mit $\sigma = \frac{1}{4}\lambda_F$ und $\sigma = \frac{1}{5}\lambda_F$, so unterscheiden sich die Matrixelemente für $k_z = k_F$ um einen Faktor $7.7/4.3 = 1.8$. Da das Matrixelement annähernd monoton von k_z abhängt und für die Berechnung der Übergangsrate im wesentlichen noch über k_z zu integrieren ist, kann sich dies entsprechend empfindlich auf diese Integrale auswirken.

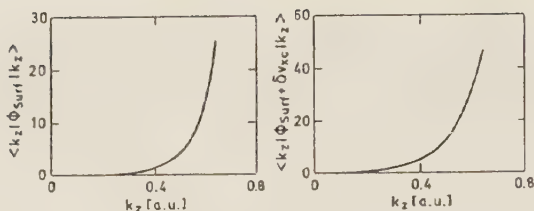


Abb. 16: Diagonalelement des Matricelements

M_{surf} , Gl. (5.27) für $r_s = 3$:

a) $\langle k_z | \phi_{surf} | k_z \rangle$

b) $\langle k_z | \phi_{surf} + \delta v_{xc} | k_z \rangle$

5.3.2.2. MATRICELEMENT DES VOLUMENPOTENTIALS

Da wir nur kleine Parallelimpulsüberträge $\tilde{q}_{\parallel}$ betrachten, trägt das Volumenpotential wegen $\phi_{bulk} \sim e^{-q_{\parallel} z}$ nur im Bereich $z \lesssim d$ wesentlich zum Matricelement bei. Für große Dipolabstände ist also das Potential im Bereich der Oberfläche annähernd konstant.

Auch für den Beitrag des Volumenpotentials zum Matricelement ist im allgemeinen eine numerische Rechnung erforderlich. Wir betrachten jedoch auch hier zunächst wiederum ein einfaches analytisches Modell und berechnen daher das Matricelement mit den Wellenfunktionen des FBM:

$$\begin{aligned} M_{bulk}^{(FBM)}(\tilde{q}_{\parallel}, k, k') &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{k'}^*(z) \phi_{bulk}(\tilde{q}_{\parallel}, z) \psi_k(z) dz \\ &\sim \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \int_{-\infty}^{z_{FB}} dz' A_{k'}^* A_k e^{(p+p'-q_{\parallel})z} \\ &\quad + \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \int_{z_{FB}}^{\infty} dz' \sin(k'z - \gamma'_k) e^{-q_{\parallel}z} \sin(kz - \gamma_k) . \end{aligned}$$

Dabei wurde für den Augenblick der Faktor $1 + Q(\tilde{q}_{\parallel}, \omega)$ nicht berücksichtigt. Die Integration über die beiden Teilbereiche liefert

$$\int_{-\infty}^{z_{FB}} \dots = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} A_{k'}^* A_k \frac{e^{(p+p'-q_{\parallel})z_{FB}}}{p+p'-q_{\parallel}} = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} \frac{1}{2(\epsilon_F + V_0)} \frac{kk'}{p+p'-q_{\parallel}} e^{-q_{\parallel}z_{FB}} .$$

und

$$\int_{z_{FB}}^{\infty} \dots = \frac{\pi}{q_{\parallel}} \left[\frac{q_{\parallel} \cos[(k - k')z_{FB} - (\gamma_k - \gamma'_k)] - (k - k') \sin[(k - k')z_{FB} - (\gamma_k - \gamma'_k)]}{q_{\parallel}^2 + (k - k')^2} + \frac{q_{\parallel} \cos[(k + k')z_{FB} - (\gamma_k + \gamma'_k)] - (k + k') \sin[(k + k')z_{FB} - (\gamma_k + \gamma'_k)]}{q_{\parallel}^2 + (k + k')^2} \right] e^{-q_{\parallel} z_{FB}}$$

Wie zu erwarten ist, verschwinden beide Anteile für $k = 0$ oder $k' = 0$, so daß man auch hier bedeutende Beiträge nur für große k, k' erhält. Für kleine $q_{\parallel}$ folgt wegen $k \approx k' \approx k_F$ auch

$$[q_{\parallel}^2 + (k - k')^2]^{-1} \gg [q_{\parallel}^2 + (k + k')^2]^{-1},$$

so daß der zweite Term in $\int_{z_{FB}}^{\infty}$ vernachlässigt werden kann. Wegen $k \approx k'$ kann aber dann im ersten Term auch $\sin[\dots] \approx 0$ und $\cos[\dots] \approx 1$ gesetzt werden, und man erhält (Faktor $(1 + Q)$ wieder berücksichtigt)

$$M_{bulk}^{(FBM)}(\vec{q}_{\parallel}, k, k') \approx \frac{\pi(1 + Q)}{q_{\parallel}} \left(\frac{1}{\epsilon_F + V_0} \frac{kk'}{p + p' - q_{\parallel}} + \frac{q_{\parallel}}{q_{\parallel}^2 + (k - k')^2} \right) e^{-q_{\parallel} z_{FB}}.$$

Auf Grund der beschriebenen Näherungen verschwindet der zweite Term, der im wesentlichen einer Lorentz-Funktion entspricht, nicht mehr für $k, k' = 0$. Da jedoch $q_{\parallel} \ll k_F$ gilt, wird die k -Abhängigkeit des Matricelements im wesentlichen durch ein extrem scharfes Maximum der Lorentz-Kurve für $k = k'$ bestimmt. Die Höhe des Maximums, $\frac{1}{q_{\parallel}}$, ist dabei zu vergleichen mit dem Beitrag des ersten Terms. Mit der Annahme $V_0 \approx \epsilon_F$ folgt $k_F \lesssim p \lesssim 2k_F$ und der erste Term ist daher von der Größenordnung $\frac{1}{k_F}$. Da außerdem für den Fall, daß der Lorentz-Term klein wird, also für $(k - k') \approx k_F$, der erste Term gegen Null geht, kann dieser also insgesamt vernachlässigt werden. Wegen $q_{\parallel} z_{FB} \ll 1$ folgt schließlich

$$M_{bulk}(\vec{q}_{\parallel}, k_z, k'_z) \approx (1 + Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega)) \times \frac{\pi}{q_{\parallel}^2 + (k_z - k'_z)^2}. \quad (5.28)$$

Das Matricelement in Gl. (5.28) ist unabhängig von der Höhe der Potentialbarriere V_0 und wird daher von der detaillierten Form der Wellenfunktion im Bereich der Oberfläche nicht wesentlich beeinflusst. Dies entspricht dem annähernd konstantem Potential in diesem Bereich. Da die Lang-Kohn-Wellenfunktionen durch das FBM gut approximiert werden können, kann also im folgendem der analytische Ausdruck (5.28) als ausreichend betrachtet werden.

5.3.3. PARTIELLE ÜBERGANGSRATE $w(\vec{q}_{||})$

Nach der Berechnung der Matrixelemente des Oberflächen- und Volumenpotentials ist entsprechend Gl. (5.23) in einem nächsten Schritt die Winkelintegration über ϑ, φ bzw. über k_z, φ auszuführen. Da hierbei das Absolutquadrat des Gesamtmatrixelements $M = M_{surf} + M_{bulk}$ zu berechnen ist, sind dabei insgesamt drei Terme zu berücksichtigen, d.h. neben dem Oberflächenterm $|M_{surf}|^2$ und dem Bulkterm $|M_{bulk}|^2$ ergibt sich zusätzlich ein Interferenzterm

$$w_{int} \sim M_{surf} M_{bulk}^* + M_{surf}^* M_{bulk} = 2 \operatorname{Re} M_{surf}^* M_{bulk} .$$

Wir beginnen mit dem Oberflächenbeitrag. Wegen der Näherung $\vec{q}_{||} \approx 0$ für das Oberflächenpotential und $k'_z \approx k_z$ ist dieser unabhängig vom Azimuthwinkel φ . Mit der Definition

$$S(r_s) \equiv \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_z} \left| \langle k_z | k_F^2 \phi_{surf} | k_z \rangle \right|^2 \quad (5.29)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} w_{surf}(\vec{q}_{||}) &= \frac{4\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 \hbar \omega \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_z} \int_0^{2\pi} d\varphi |M_{surf}|^2 \\ &= \frac{4\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 \hbar \omega \frac{2\pi}{k_F^4} S(r_s) . \end{aligned} \quad (5.30)$$

Die dimensionslose Größe S hängt dabei nur vom Grundzustand des Elektronensystems ab, charakterisiert durch den Wigner-Seitz-Radius r_s .

Für den Beitrag des Volumenpotentials erhält man mit Gl. (5.28) für das Matrixelement und der Näherung (5.22) für k'_z das Integral

$$\begin{aligned} w_{bulk}(\vec{q}_{||}) &\sim \int_0^{\pi/2} \tan \vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |M_{bulk}|^2 \\ &= \left(\pi (1 + Q(\vec{q}_{||}, \omega)) \right)^2 \int_0^{\pi/2} \tan \vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{1}{q_{||}^2 + (k'_z - k_z)^2} \right)^2 \\ &= \left(\frac{\pi (1 + Q(\vec{q}_{||}, \omega))}{q_{||}^2} \right)^2 \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\sin \vartheta \cos^3 \vartheta}{[\cos^2 \vartheta + (\eta - \sin \vartheta \cos \varphi)^2]^2} . \end{aligned}$$

Dieses Doppelintegral kann analytisch berechnet werden und liefert

$$G(\eta) \equiv \frac{6}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\sin \vartheta \cos^3 \vartheta}{[\cos^2 \vartheta + (\eta - \sin \vartheta \cos \varphi)^2]^2}$$

$$= \begin{cases} 8 \\ 8 \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2\eta^2} \right) \sqrt{1 - \frac{1}{\eta^2}} \right] \end{cases} \quad \text{für } \begin{cases} \eta < 1 \\ \eta > 1 \end{cases}$$

mit dem asymptotischen Verhalten $G(\eta) \approx \frac{3}{\eta^4}$ für $\eta \rightarrow \infty$. Für die partielle Übergangsrate ergibt sich

$$w_{bulk}(\vec{q}_{\parallel}) = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^2 \hbar \omega \left(\frac{\pi(1 + Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega))}{q_{\parallel}^2} \right)^2 \frac{\pi}{6} G(\eta). \quad (5.31)$$

Bei der Berechnung des Interferenzterms kann die φ -Integration wiederum analytisch durchgeführt werden, die anschließende k_z -Integration kann wegen der Wellenfunktionen nur numerisch vorgenommen werden. Gl. (5.23) mit (5.27) und (5.28) ergibt zunächst

$$w_{int}(\vec{q}_{\parallel}) = c(\omega) \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_z} \int_0^{2\pi} d\varphi \, 2\text{Re} \, M_{surf}^* M_{bulk}$$

$$= 2\pi c(\omega) (1 + Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega)) \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_z} M_{surf}(k_z) \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{q_{\parallel}^2 + (k_z - k'_z)^2}. \quad (5.32)$$

Dabei wurde der ω -abhängige Vorfaktor mit $c(\omega)$ abgekürzt. Die Auswertung der φ -Integration liefert mit Gl. (5.22)

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{q_{\parallel}^2 + (k_z - k'_z)^2} = \frac{\cos^2 \vartheta}{q_{\parallel}^2} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\cos^2 \vartheta + (\eta - \sin \vartheta \cos \varphi)^2}$$

$$= \frac{2\pi \cos \vartheta}{q_{\parallel}^2} \times \text{Im} \frac{1}{\sqrt{\eta^2 - 1 - 2i\eta \cos \vartheta}},$$

und somit für die partielle Übergangsrate

$$w_{int}(\vec{q}_{\parallel}) = c(\omega) (1 + Q(\vec{q}_{\parallel}, \omega)) \left(\frac{2\pi}{k_F q_{\parallel}} \right)^2 H(\eta, r_s) \quad (5.33)$$

mit

$$H(\eta, r_s) \equiv \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_z} \langle k_z | k_F^2 \phi_{surf} | k_z \rangle \times \text{Im} \frac{1}{\sqrt{\eta^2 - 1 - 2i\eta \frac{k_z}{k_F}}}. \quad (5.34)$$

Für diese dimensionslose Größe können nun verschiedene Näherungen betrachtet werden. Wie Abb. 16 zeigt, wächst das Matricelement des Oberflächenpotentials mit wachsendem k_z zunehmend steiler an. Nimmt man daher an, daß das Matricelement also nur für $k_z = k_F$ wesentlich zum Integral von Gl. (5.34) beiträgt, so kann in der Wurzel von Gl. (5.34) der Quotient k_z/k_F näherungsweise durch 1 ersetzt werden, und somit

$$H(\eta, r_s) \approx \frac{h(r_s)}{1 + \eta^2} \quad \text{mit} \quad h(r_s) \equiv \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_F} \langle k_z | k_F^2 \phi_{surf} | k_z \rangle .$$

Die partielle Übergangsrate folgt in dieser Näherung einer Lorentzkurve, deren Breite durch die Frequenz des Dipols bestimmt wird

$$w_{int}(\vec{q}_{||}) = c(\omega)(1 + Q(\vec{q}_{||}, \omega)) \frac{\lambda_F^2}{q_{||}^2 + \left(\frac{\omega}{k_F}\right)^2} h(r_s) . \quad (5.35)$$

Auch für den Grenzfall $q_{||} \rightarrow 0, \eta \rightarrow \infty$ findet man eine ähnlich einfache Darstellung der partiellen Übergangsrate:

$$H(\eta, r_s) \approx \frac{u(r_s)}{\eta^2} \quad \text{für} \quad q_{||} \approx 0 \quad (5.36)$$

$$w_{int}(\vec{q}_{||}) \approx c(\omega)(1 + Q(\vec{q}_{||}, \omega)) \left(\frac{2\pi\hbar}{m\omega}\right)^2 u(r_s)$$

mit

$$u(r_s) \equiv \int_0^{k_F} \frac{dk_z}{k_F} \frac{k_z}{k_F} \langle k_z | k_F^2 \phi_{surf} | k_z \rangle . \quad (5.37)$$

Für kleine $q_{||}$ ist also der Interferenzterm der partiellen Übergangsrate näherungsweise konstant.

Der Vergleich der beiden Näherungen mit der exakten Übergangsrate Gl. (5.33) zeigt, daß Gl. (5.35) für kleine $q_{||}$ zu einem starken Anstieg der Übergangsrate führt. Da der Interferenzterm wegen Gl. (5.12) insgesamt negativ ist (beide Konstanten $h(r_s), u(r_s)$ sind positiv), kann das für kleine $q_{||}$ zu negativen partiellen Übergangsraten

$$w(\vec{q}_{||}) = w_{surf}(\vec{q}_{||}) + w_{bulk}(\vec{q}_{||}) + w_{int}(\vec{q}_{||})$$

führen, obwohl die Ausgangsgleichung (5.23) positiv definit ist. Die Annahme, daß das Matricelement des Oberflächenpotentials für $k_z \rightarrow k_F$ scharf anwächst, ist also im allgemeinen nicht gerechtfertigt.

Um dennoch eine vernünftige analytische Näherung für die $\tilde{q}_{\parallel}$ -Abhängigkeit der partiellen Übergangsrate $w_{int}(\tilde{q}_{\parallel})$ zu finden, können die beiden Näherungen (5.35, 5.36) kombiniert werden zu

$$H(\eta, r_s) \approx \frac{u(r_s)}{1 + \eta^2} \quad \text{und} \quad w_{int}(\tilde{q}_{\parallel}) \approx c(\omega)(1 + Q(\tilde{q}_{\parallel}, \omega)) \frac{\lambda_F^2}{q_{\parallel}^2 + \left(\frac{\omega}{k_F}\right)^2} u(r_s). \quad (5.38)$$

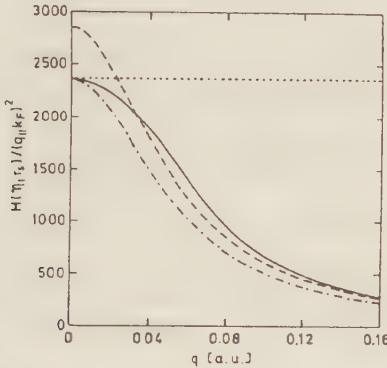


Abb. 17: Vergleich der exakten partiellen Übergangsrate des Interferenzterms (5.33) mit den Näherungen (5.35) (---), (5.36) (····) und (5.38) (- · - · -) für $r_s = 3$

Dieser Ansatz liefert einerseits den richtigen Grenzwert für $q_{\parallel} \rightarrow 0$ und gibt auch für endliche $\tilde{q}_{\parallel}$ eine vernünftige Näherung, wie Abb. 17 zeigt.

5.3.4. GESAMTÜBERGANGSRATE UND DIPOLLEBENSDAUER

In den letzten Abschnitten wurde von der speziellen Form des externen Dipolpotentials nicht Gebrauch gemacht, d.h. die Gln. (5.30, 5.31, 5.38) beschreiben im wesentlichen die Übergangsrate durch Elektron-Loch-Paar-Anregung mit Parallelimpulsübertrag $\tilde{q}_{\parallel}$. Um die Lebensdauer eines angeregten Dipols nahe einer Metalloberfläche zu berechnen, muß entsprechend Gl. (5.20) über alle $\tilde{q}_{\parallel}$ -Beiträge integriert werden und somit die spezielle Form des Dipolpotentials berücksichtigt werden.

Da die partielle Übergangsrate nur vom Betrag $q_{\parallel} = |\vec{q}_{\parallel}|$ abhängt, ergibt sich

$$w = \int d^2 q_{\parallel} |\vec{\phi}_{\text{dip}}(\vec{q}_{\parallel}, \omega)|^2 w(q_{\parallel}) = \frac{\mu_x^2 + \frac{1}{2}\mu_x^2}{(2\pi)^3} \int_0^{+\infty} q_{\parallel}^3 e^{-2q_{\parallel}d} w(q_{\parallel}) dq_{\parallel}. \quad (5.39)$$

Die Gesamtübergangsrate $w = \tau^{-1}$ erhält man also durch Integration der partiellen Übergangsraten $w(\vec{q}_{\parallel})$ über alle $\vec{q}_{\parallel}$ mit einer Gewichtsfunktion $q_{\parallel}^3 e^{-2q_{\parallel}d}$. Diese besitzt ein Maximum für $q_{\parallel} = 3/2d$ und fällt für große $q_{\parallel}$ schnell ab. Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, tragen also nur kleine $q_{\parallel} \approx \frac{1}{d}$ wesentlich zur Dipollebensdauer bei.

Für den Oberflächenbeitrag führt dies dann wegen der Unabhängigkeit der partiellen Übergangsrate von $\vec{q}_{\parallel}$ und wegen $\int_0^{+\infty} x^3 e^{-x} dx = 6$ zu

$$w_{\text{surf}} = \frac{\frac{1}{2}\mu_x^2 + \mu_x^2}{4d^3\hbar} \frac{\omega}{\omega_F} \frac{1}{k_F d} \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{k_{TF}}{k_F}\right)^2 S(r_s). \quad (5.40)$$

Dabei ist der Thomas-Fermi-Wellenvektor definiert durch $k_{TF} = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_B}}$.

Der Bulkbeitrag wird bestimmt durch das Integral

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} q_{\parallel}^3 e^{-2q_{\parallel}d} \times \frac{G(\eta)}{q_{\parallel}^4} dq_{\parallel} &= \int_0^{+\infty} \frac{e^{-\mu x}}{\mu} G\left(\frac{1}{\mu}\right) d\mu \\ &= \int_0^1 \frac{e^{-\mu x}}{\mu} 8 \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2}\mu^2\right)\sqrt{1 - \mu^2}\right] d\mu \\ &\quad + 8 \int_1^{\infty} \frac{e^{-\mu x}}{\mu} d\mu \end{aligned}$$

mit $\mu = \frac{1}{\eta} = \frac{\hbar k_F}{m\omega} q_{\parallel}$ und $x = 2\frac{m\omega}{\hbar k_F} d$. Die Integration über den Bereich $[1, \infty)$ liefert also eine Integralexponentialfunktion⁷⁷. Bei der Integration über das Intervall $[0, 1]$ kann für große Abstände $d \sim x$ die Funktion $G(\eta)$ durch ihre asymptotische Näherung $3/\eta^4$ ersetzt werden, und zusammen mit der asymptotischen Entwicklung der Integralexponentialfunktion liefert dies dann

$$\int_0^{+\infty} \frac{e^{-\mu x}}{\mu} G\left(\frac{1}{\mu}\right) d\mu \approx \frac{18}{x^4}. \quad (5.41)$$

Damit ist also auch der Beitrag des Volumenpotentials zur Gesamtübergangsrate für große Abstände durch eine d^{-4} -Abhängigkeit charakterisiert

$$w_{\text{bulk}} = \frac{\frac{1}{2}\mu_x^2 + \mu_x^2}{8d^3\hbar} \frac{\omega_F}{\omega_p} \frac{\omega}{\omega_p} \frac{9}{k_F d}. \quad (5.42)$$

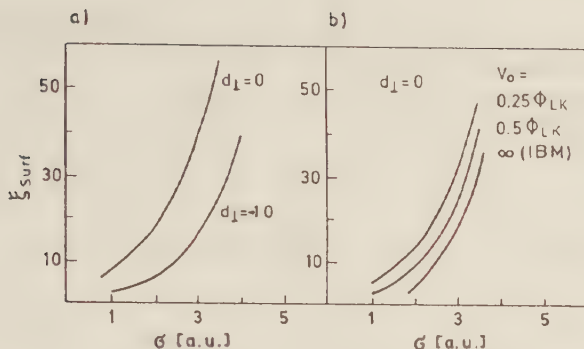


Abb. 18: Beitrag ξ_{surf} des Oberflächenpotentials für verschiedene induzierte Gauß-Dichten ($r_s = 3$)

a) Lang-Kohn-Wellenfunktionen,

b) FBM-Wellenfunktionen

fluß der induzierten Dichte, vor allem über deren Breite, auf das Matrixelement und damit die Übergangsrate deutlich dominiert. Dies entspricht auch der nach Gl. (5.26) getroffenen Beobachtung.

5.4.2. VERGLEICH DF-RPA(E) UND FBM-RPA(E)

In diesem Abschnitt untersuchen wir das Matrixelement des Oberflächenpotentials, wobei wir selbstkonsistent bestimmte induzierte Dichten und Potentiale benutzen.

Auch bei der Berechnung des Matrixelements ist eine konsistente Behandlung der Wellenfunktionen und Potentiale wichtig ist, d.h. für die nichtabgeschirmte Suszeptibilität, die für die Berechnung der induzierten Dichten und Potentiale benutzt wird, und für das Matrixelement sollten dieselben Wellenfunktionen verwendet werden. Eine konsistente Behandlung führt zu Matrixelementen, deren qualitatives Verhalten vergleichbar ist zu Gl. (5.26) und die sich nur in ihrer absoluten Größe unterscheiden. Benutzt man dagegen beispielsweise die mit Lang-Kohn-Wellenfunktionen für die Suszeptibilität berechnete induzierte Dichte zusammen mit FBM-Wellenfunktionen für das Matrixelement, so findet man für große Potentialstufen V_0 starke Abweichungen des Matrixelements sowohl in der Größenordnung als auch in der generellen k -Abhängigkeit von dem in Abschnitt

5.3.2 diskutierten Verhalten. Insbesondere wächst das Matrixelement nicht mehr annähernd monoton mit zunehmendem k_z .

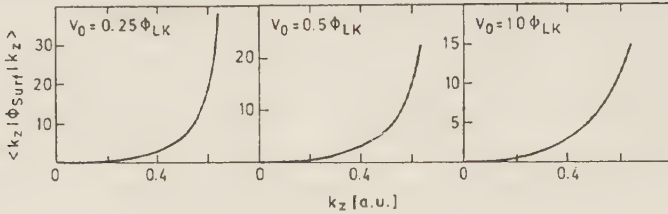


Abb. 19: Vergleich der Matrixelemente berechnet mit FBM-Wellenfunktionen und induzierten Dichten ($r_s = 3$)

Im Folgenden betrachten wir also nur Matrixelemente, die in konsistenter Weise berechnet wurden. Der Vergleich in Abb. 19 zeigt nun, daß alle Matrixelemente von der gleichen Größenordnung sind. Für den Faktor ξ_{surf} , der die Übergangsrate w_{surf} bestimmt, erhält man für $r_s = 3$ mit Lang-Kohn-Wellenfunktionen einen Wert $\xi_{surf} = 0.967$, mit FBM-Wellenfunktionen erhält man Werte im Bereich 0.57 für $V_0 = 2.0 \Phi_{LK}$ bis 1.97 für $V_0 = 0.25 \Phi_{LK}$. Dabei dürften die großen Werte für ξ_{surf} bei kleinen Potentialstufen vor allem auf den tiefer im Metall liegenden Schwerpunkt der induzierten Dichte, Tab. 9, zurückzuführen sein. Erwartungsgemäß nimmt die Übergangsrate mit zunehmender Höhe der Potentialbarriere ab.

5.4.3. VERGLEICH DF-RPA(E) VS. LINEARISIERTE INDUZIERTE DICHTEN

Im letzten Abschnitt wurde für die Berechnung des Matrixelements die in Kapitel 4 diskutierten, entsprechend Störungstheorie erster Ordnung selbstkonsistent bestimmten induzierten Dichten und Potentiale benutzt. Diese induzierten Dichten stimmten überein mit den linearen Responsefunktionen, die durch Entwicklung der gestörten Elektronendichten nach der induzierten Oberflächenladung σ gewonnen wurden (Abschnitt 3.5).

Wir berechnen nun das Matrixelement mit den normierten induzierten Dichten aus Abschnitt 3.4, die durch Subtraktion entsprechend Gl. (2.49) und anschließender Division durch die induzierte Oberflächenladung σ bestimmt wurden. Diese "linearisierten" induzierten Dichten wurden in Abb. 7 mit der linearen

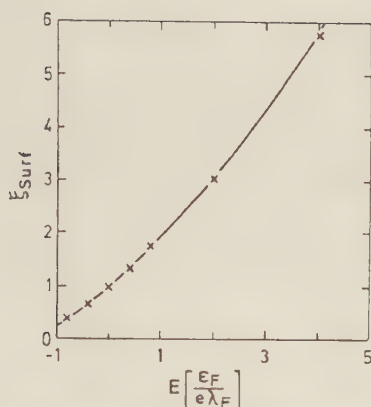


Abb. 20: nichtlineare Effekte auf die Übergangsrate $w_{surf} \sim \xi_{surf}$ ($r_s = 3$)

$E \neq 0$: "linearisierte" induzierte Dichten nach Gl. (2.49)

$E = 0$: induzierte Dichte aus Störungsrechnung

Responsefunktion $\delta n(z)$ verglichen. Wie in diesem Abschnitt diskutiert wurde, werden diese induzierten Dichten mit zunehmend negativen Feld tiefer ins Metall geschoben, wobei die Breite des ersten Maximums zunächst geringfügig abnimmt. Man kann daher eine Abhängigkeit der mit den linearisierten induzierten Dichten bestimmten Übergangsrate von der Feldstärke des externen Feldes erwarten, und wir vergleichen daher in Abb. 20 den Faktor ξ_{surf} als Funktion des externen Feldes. Offensichtlich dominiert die Verschiebung der induzierten Dichten ins Metall die Abnahme ihrer Breite, und die Übergangsrate wächst mit zunehmend negativer Feldstärke.

Nichtlineare Effekte beeinflussen also deutlich die Größe des Matrixelement des Oberflächenpotentials und damit die Übergangsrate $w_{surf} \sim \xi_{surf}$, so daß für deren genaue Berechnung die Benutzung "linearisierter" induzierter Dichten nicht ausreicht. Darüberhinaus liefern die Ergebnisse dieses Abschnitts eine Erklärung für das Resultat von Persson und Lang²⁵ für die Übergangsrate $w_{surf} \sim \xi_{surf} = 1.2$ für $r_s = 3$ im Gegensatz zu $\xi_{surf} = 0.967$, falls das Matrixelement mit der selbstkonsistenten induzierten Dichte der Störungstheorie erster Ordnung berechnet wurde.

5.4.4. GESAMTÜBERGANGSRATE: INTERFERENZTERM UND AUSTAUSCH-KORRELATION

Nach der Diskussion einiger mehr technischer Aspekte können wir uns nun der Gesamtübergangsrate (5.44) zuwenden. Sowohl der Interferenzterm w_{int} als auch Austausch und Korrelation wurden in den ursprünglichen Arbeiten von Persson, Lang und Andersson^{25,26} nicht berücksichtigt. Inhalt dieses Abschnitts ist daher die Diskussion der Bedeutung des Interferenzterms und von Austausch-Korrelation. Spezielle Beispiele betrachten wir im nächsten Abschnitt.

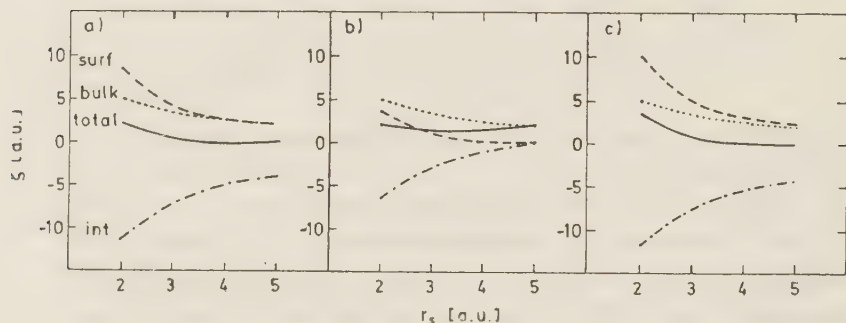


Abb. 21: Gesamtübergangsrate $w \sim \xi$ und deren Beiträge aus Oberflächen-, Bulk- und Interferenzterm:

a) RPA-induziertes Potential, (5.16) ohne XC

b) RPAE-induziertes Potential, (5.16) ohne XC

c) RPAE-induziertes Potential, (5.16) mit XC

r_s	ξ_{surf}	ξ_{bulk}	ξ_{int}	ξ_{tot}
2	10.21	5.09	-11.82	3.47
3	4.86	3.39	-7.51	0.74
4	3.17	2.54	-5.46	0.25
5	2.36	2.03	-4.28	0.11

Tab. 10: Faktor ξ für die Dipol-Dämpfungsrate berechnet mit RPAE-induzierter Dichten einschließlich XC in Dämpfungsrate Gl. (5.16)

In Abb. 21 vergleichen wir die Beiträge ξ_{surf} , ξ_{bulk} und ξ_{int} mit dem Gesamtfaktor $\xi \sim \tau^{-1}$ für verschiedene r_s , wobei im Fall a) die selbstkonsistenten induzierten Dichten der RPA-Rechnung, in b) und c) die Dichten der RPAE-Rechnung benutzt wurden. Im Fall c) wurde zusätzlich auch der Beitrag des induzierten XC-Potentials in der zeitabhängigen Störungsrechnung berücksichtigt. Zahlenwerte für diesen Fall findet man außerdem in Tab. 10.

Offensichtlich nehmen in allen drei Fällen die Einzelterme absolut mit wachsendem r_s ab, wobei allerdings der Interferenzterm ξ_{int} negativ zur Gesamtrate beiträgt, $w_{int} \sim \xi_{int} < 0$. In den Fällen a) und c) nimmt damit auch der Gesamtfaktor ξ mit r_s ab, während bei Vernachlässigung von XC in Gl. (5.16) (Fall b) der Faktor ξ ein Minimum aufweist für $r_s \approx 3$.

Für die r_s -Abhängigkeit der Übergangsrate w müssen allerdings auch noch die dimensionslosen Faktoren ω/ω_F und $(k_F d)^{-1}$ berücksichtigt werden, so daß also das Produkt $r_s^3 \xi$ die Abhängigkeit der Übergangsrate vom Metall vollkommen beschreibt. In den Fällen a) und c) nimmt $r_s^3 \xi$ mit wachsendem r_s monoton ab, im Fall b) wächst es monoton. Da nur c) einer konsistenten Behandlung von Austausch und Korrelation zugrundeliegt, ergibt sich also eine mit der mittleren Elektronendichte des Substrats fallende Lebensdauer der angeregten Dipole.

Die r_s -Abhängigkeit der Faktoren ξ_{surf} , ξ_{bulk} und ξ_{int} läßt sich im Fall des Bulkbeitrags sofort verstehen, denn $\xi_{bulk} \sim (\omega_F/\omega_p)^2 \sim r_s^{-1}$. Die r_s -Abhängigkeit des Oberflächen- und Interferenzterms wird im wesentlichen bestimmt durch die Größen $S(r_s)$ und $u(r_s)$, Gln. (5.29, 5.37). Betrachtet wir also zunächst allein das Matrixelement $\langle k_z | \phi_{surf} | k_z \rangle$, für dessen Größe die Überlappung von Wellenfunktionen und Potential entscheidend ist. Er hängt also einerseits ab davon, wie schnell die Wellenfunktionen im Vakuum abfallen, und andererseits, wie schnell das externe Potential im Metall abgeschirmt wird. Für das Potential kann die Eindringtiefe ins Metall durch den Schwerpunkt $d_\perp$ der induzierten Dichte charakterisiert werden. Der Einfachheit halber soll hier für die Wellenfunktionen nur das Modell einer unendlich bzw. endlich hohen Potentialstufe (IBM, FBM) betrachtet werden. Im IBM verschwinden die Wellenfunktionen für $z < z_{IB} \sim 1/k_F$, und für die Überlappung von Potential und Wellenfunktionen kann das Produkt $k_F d_\perp$ als maßgebend betrachtet werden, das mit wachsendem r_s abnimmt. Mit

den Werten für z_{FB} aus Tab. 2 findet man auch eine Abnahme des Quotienten $d_{\perp}/z_{FB}$ mit wachsendem r_s , so daß man also ein Anwachsen der Überlappung erwarten sollte.

Die Betrachtung des Matricelements alleine genügt also nicht für das Verständnis der r_s -Abhängigkeit der ξ -Faktoren. Berücksichtigt man jedoch noch weitere in der Definition von $\xi_{surf} \sim S(r_s)$ und $\xi_{int} \sim u(r_s)$ enthaltene Faktoren k_F, k_{TF} , so gelangt man zur Abschätzung $\xi_{surf} \sim k_{TF}^2 (k_F d_{\perp})^2 \sim d_{\perp}^2 / r_S^3$ und $\xi_{int} \sim k_F^2 (k_F d_{\perp}) \sim d_{\perp} / r_S^3$. Beide Größen nehmen mit wachsendem r_s ab und erklären damit die r_s -Abhängigkeit der die Übergangsrate bestimmenden Größen ξ_{surf} und ξ_{int} .

Wie Abb. 21 zeigt, leistet der Interferenzterm w_{int} einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Übergangsrate. Es ist daher naheliegend, die Ursache für diesen Beitrag näher zu erörtern. Zunächst ist festzustellen, daß die Ortsabhängigkeit von Oberflächen- und Volumenpotential keinen direkten Einfluß auf die Größe des Interferenzterms hat. Zum Matricelement des Oberflächenpotentials trägt hier nur ein kleiner Bereich nahe der Jelliumkante bei, während beim Volumenpotential ein wesentlich größerer, den Bereich der Jelliumkante umfassender Bereich beiträgt. Die z -Abhängigkeit der Potentiale wie auch deren Produkt mit den Wellenfunktionen bietet keine Erklärung für die Größe des Interferenzterms.

Wie Gl. (5.23) jedoch nahelegt, ist für die Einschätzung des Interferenzterms auch die k_z, k'_z -Abhängigkeit des Matricelements zu berücksichtigen. Da die Integration über den Azimuthwinkel φ entsprechend Gl. (5.22) einer Integration über k'_z entspricht, ist also das Produkt

$$\langle k_z | \phi_{surf} | k_z \rangle \times \int dk'_z \langle k'_z | \phi_{bulk} | k_z \rangle \quad (5.47)$$

für die Größe des Interferenzterms ausschlaggebend. Auf Grund der in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Näherungen ist das Matricelement des Oberflächenpotentials unabhängig von k'_z , während das Matricelement des Volumenpotentials einer Lorentzfunktion mit scharf ausgeprägtem Maximum entspricht. Die Integration über den Azimuthwinkel φ bzw. über k'_z wird also zu einer Glättung der k_z -Abhängigkeit führen. Eine qualitativ stark verschiedene k_z -Abhängigkeit der beiden Faktoren in Gl. (5.47), d.h. beispielsweise einerseits ein für $k_z \rightarrow k_F$ scharf

anwachsendes Matrixelement $\langle k_z | \phi_{surf} | k_z \rangle$, andererseits für das Volumenpotential ein Faktor $\int d'k_z \langle k'_z | \phi_{bulk} | k_z \rangle$, welcher im Intervall $[0, k_F]$ wesentlich glatter ist, könnte nun zu einem im Vergleich zu w_{surf} und w_{bulk} vernachlässigbarem Interferenzterm führen²⁶.

Für das Oberflächenpotential ist jedoch die Annahme eines scharf mit $k_z \rightarrow k_F$ anwachsenden Matrixelements im allgemeinen nicht erfüllt (vgl. Abschnitt 5.3.3). Da auch $\int dk'_z \langle k'_z | \phi_{bulk} | k_z \rangle$ für große k_z im allgemeinen nicht verschwindet, wird also die k_z -Integration des Produkts (5.47) durchaus zu nichtvernachlässigenden Werten führen. Ein Vergleich von ξ_{int} mit ξ_{surf} und ξ_{bulk} bestätigt diese Erwartung.

Zum Abschluß dieses Abschnitts soll auf den Einfluß von Austausch und Korrelation auf die Übergangsrate eingegangen werden, vgl. Abb. 21b,c. Die Bedeutung einer konsistenten Behandlung von XC wurde bereits mehrfach betont. Berücksichtigt man also bei der Berechnung der Übergangsrate auch den Beitrag des induzierten XC-Potentials zur Änderung des effektiven Potentials (Fall c), so führt dies zu einer deutlichen Vergrößerung der Faktoren ξ_{surf} und ξ_{int} . Diese Vergrößerung läßt sich mit Abb. 14 sofort verstehen, da die Änderung des effektiven Potentials tiefer ins Metall eindringt als die Änderung des Coulombpotentials alleine. Somit ist also für das Matrixelement $\langle k'_z | \phi_{ext} + \delta\phi + \delta v_{xc} | k_z \rangle$ die Überlappung mit den Wellenfunktionen größer und damit auch die Übergangsrate w_{surf} und w_{int} . Da jedoch der Interferenzterm negativ zur Gesamtrate beiträgt, hebt sich diese Vergrößerung in der Gesamtrate teilweise auf.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für den Vergleich der Fälle a) und b). In beiden Fällen wurde XC in Gl. (5.16) nicht berücksichtigt, sie unterscheiden sich durch das benutzte abgeschirmte Coulombpotential des Dipols. Es genügt die Feststellung $d_{\perp}(DF - RPAE) < d_{\perp}(DF - RPA) < 0$ (vgl. Tab. 8), welche analog zu größeren Übergangsraten im Fall a) führt.

5.4.5. VERGLEICH MIT EXPERIMENTELLEN UND THEORETISCHEN ERGEBNISSEN

Dieser Abschnitt soll der Diskussion zweier konkreter Beispiele dienen, nämlich dem vibrationsangeregten, auf einer Cu-Oberfläche chemisorbierten CO, und dem auf einer Al-Oberfläche physisorbierten, elektronisch angeregten N₂. Dies

ermöglicht einerseits den Vergleich der nach Gl. (5.45) berechneten Lebensdauer mit den experimentellen Werten. Da für diese Systeme andererseits auch weitere vergleichbare theoretische Abschätzungen der Lebensdauer publiziert sind, gestattet dies auch eine Erörterung der Möglichkeiten und Grenzen des Modells. Falls nicht anders erwähnt, betrachten wir hier nur Dämpfungsfaktoren ξ , welche mit den selbstkonsistenten induzierten Dichten und Potentialen einer RPAE-Response-Rechnung unter Berücksichtigung von XC in Gl. (5.45) berechnet wurden (Fall c).

Für beide Systeme sind Lebensdauer, Dipolmoment und Abstand in Experimenten von Ryberg^{78,79} und von Avouris, Schmeisser und Demuth⁸⁰ mit Hilfe von Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRS, CO auf Cu) bzw. Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS, N₂ auf Al) bestimmt worden. Der sogenannte Drudebeitrag zum strahlungslosen Energieübertrag ins Metall, also Elektronen-Phononen- und Elektronen-Störstellen-Streuung, ist auf Grund der großen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Metall vernachlässigbar. Wegen der kleinen Debye-Frequenz muß auch der direkte Energietransfer auf Phononen nicht berücksichtigt werden.

Ryberg 82	$1.3 \cdot 10^{-12} s$	IRS
diese Arbeit	$1.03 \cdot 10^{-11} s$	Gl. (5.45) incl. XC
Avouris, Persson 84	$1.7 \cdot 10^{-11} s$	$\tau_{surf+bulk}$, ohne XC
Liebsch 1985	$5 \cdot 10^{-12} s$	stat. RPAE, alle $\tilde{q}_{ }$, Gl. (5.16) ohne XC
Eguiluz 1984	$9 \cdot 10^{-12} s$	dyn. RPA, alle $\tilde{q}_{ }$, Gl. (5.16) ohne XC
Persson, Persson 82	$1.8 \cdot 10^{-12} s$	Ladungstransfer

Tab. 11: experimentell und theoretisch bestimmte Lebensdauer der CO-Streckschwingung auf Cu(100): $\hbar\omega = 0.25eV$, $\mu = 0.25D$, $d = 1.6\text{\AA}$, $r_s(Cu) = 2.67$

Betrachten wir als erstes das auf einer Cu(100)-Oberfläche chemisorbierte CO. Für die CO-Streckschwingung mit $\omega = 0.25eV$ ermittelte Ryberg⁷⁸ durch IRS eine Lebensdauer von $\tau_{exp} = 1.3 \cdot 10^{-12} s$. Für den Abstand des CO-Moleküls zur Jelliumkante erhielt er $d = 1.6\text{\AA}$. Da das CO chemisorbiert ist, ist das Dipolmoment auf Grund des Ladungstransfers im Vergleich zum Dipolmoment

des freien CO verstärkt um einen Faktor 2.5, also $\mu = 2.5\mu_0 = 0.25D$. Für Cu erhält man mit $r_s = 2.67$ aus Tab. 10 durch lineare Interpolation einen Dämpfungsfaktor $\xi(2.67) = 1.64$ und damit entsprechend Gl. (5.45) eine Lebensdauer $\tau_{eh} = 1.03 \cdot 10^{-11}s$, also einen um den Faktor 10 zu großen Wert. Das vorliegende Modell der Elektron-Loch-Paar-Anregung kann also nur 10% der beobachteten Dämpfungsrate erklären.

Zum Vergleich seien weitere theoretische Abschätzungen der Lebensdauer, die auf ähnlichen Rechnungen beruhen, zitiert. Wie erwähnt wurde, stellt die hier entwickelte Theorie eine Erweiterung des zuerst von Persson²⁵ vorgeschlagenen Dämpfungsmechanismus durch Elektron-Loch-Paar-Anregung dar. Für die Abschätzung von Avouris und Persson⁸¹, der die in der Arbeit von Persson und Andersson²⁶ ausgearbeitete Theorie zugrundeliegt, wurden die induzierten Dichten und Potentiale nach dem Lang-Kohn-Verfahren bestimmt (vgl. Abschnitt 5.4.3). Der Beitrag des induzierten XC-Potentials zum Störpotential in Gl. (5.16) wurde nicht berücksichtigt, und auch der Beitrag des Interferenzterms zur Dämpfungsrate wurde vernachlässigt. Die Lebensdauer wird damit bestimmt allein durch den Oberflächen- und Bulkbeitrag zu Gl. (5.45), sowie den allerdings vernachlässigbaren Beitrag der Elektronen-Phononen- und Elektronen-Störstellen-Streuung (5.2), und Avouris und Persson erhalten $\tau = 1.7 \cdot 10^{-11}s$.

Liesch⁸² löste die Kohn-Sham-Gleichungen eines halbbunendlichen Jelliummetalls in einem statischen externen Feld mit endlichem Wellenvektor $\vec{q}_{||}$. Die aus den damit gewonnenen Elektronendichten ermittelten induzierten Dichten und Potentiale $\delta n(\vec{q}_{||}, z)$ und $\delta \phi(\vec{q}_{||}, z)$ wurden in Gl. (5.16) zur Berechnung der partiellen Übergangsraten $w(\vec{q}_{||})$ benutzt, wobei allerdings XC vernachlässigt wurde. Integration über alle Parallelimpulsüberträge $\vec{q}_{||}$ gemäß Gl. (5.39) lieferte dann für das System CO auf Cu eine Lebensdauer $\tau = 5 \cdot 10^{-12}s$.

Die Abschätzung von Eguliz⁷⁰ beruht auf einer dynamischen RPA-Response-Rechnung für die induzierten Dichten und Potentiale $\delta n(\vec{q}_{||}, z; \omega)$, $\delta \phi(\vec{q}_{||}, z; \omega)$, für die selbstkonsistent berechnete Wellenfunktionen eines Jelliumfilms zugrundegelegt wurden. Wie in Kapitel 4 erläutert wurde, stellt dies eine inkonsistente Beschreibung von XC dar. Mit zeitabhängiger Störungsrechnung erhält Eguliz damit für die CO -Streckschwingung auf Cu eine Lebensdauer $\tau = 9 \cdot 10^{-12}s$.

Avouris, Schmeisser, Demuth 82	$5 \cdot 10^{-15} \text{s}$	EELS
diese Arbeit	$5.8 \cdot 10^{-15} \text{s}$	Gl. (5.45) incl.XC
Avouris, Persson 84	$5.5 \cdot 10^{-15} \text{s}$	$\tau_{surf+bulk}$, Gl. (5.16) ohne XC
Dobson, Harris 86	$19 \cdot 10^{-15} \text{s}$	dynamische RPAE

Tab. 12: experimentell und theoretisch bestimmte Lebensdauer des elektronisch angeregten N_2 auf $Al(111)$: $\hbar\omega = 3.6\text{eV}$, $\mu = 6.2D$, $d = 2.0\text{\AA}$, $r_s(Al) = 2.07$

Als zweites Beispiel soll noch das System N_2 auf $Al(111)$ betrachtet werden, das von Avouris, Schmeisser und Demuth⁸⁰ experimentell mit EELS untersucht wurde. Da UV-Photoemissions-Untersuchungen keine nennenswerte Störung der elektronischen Struktur des N_2 -Moleküls zeigen, ist dieses also auf der Aluminium-Oberfläche physisorbiert, wobei die Molekülachse parallel zur Oberfläche liegt mit einem Abstand $d = 2\text{\AA}$. Für das elektronisch angeregte N_2 wurde eine Lebensdauer von $\tau = 5 \cdot 10^{-15} \text{s}$ ermittelt mit $\mu = 6.2D$ und $\omega = 3.6\text{eV}$. Mit Hilfe des Persson-Lang-Modells²⁵, welches lediglich den Oberflächenbeitrag w_{surf} sowie den Drudebeitrag w_{drude} zur Dämpfungsrate berücksichtigt, erhalten Avouris, Schmeisser und Demuth einen theoretischen Wert $\tau = 4.2 \cdot 10^{-15} \text{s}$. Dies ist zu vergleichen mit dem aus der hier vorgestellten Theorie resultierenden Wert $\tau = 5.8 \cdot 10^{-15} \text{s}$. Eine weitere Abschätzung wird in der Arbeit von Dobson und Harris¹⁷ gegeben, in der eine RPA/RPAE-Response-Rechnung für zeitabhängige externe Felder mit endlichem Parallelimpulsübertrag $\tilde{q}_{\parallel}$ in Verallgemeinerung des in Kapitel 4. vorgestellten Verfahrens durchgeführt wurde. Für das parallel zur Oberfläche liegende N_2 ergibt sich mit der RPAE-induzierten Dichte eine Lebensdauer von $\tau = 19 \cdot 10^{-15} \text{s}$.

5.4.6. DISKUSSION

Die hier vorgestellten Theorie basiert vor allem auf drei Annahmen: Die Anregung von Elektron-Loch-Paaren ist für Moleküle nahe der Oberfläche ein wichtiger Zerfallskanal. Für nicht zu kleine Abstände ($10\text{\AA} \lesssim d \lesssim 100\text{\AA}$) sowie kleinen Energietransfer $\omega \ll \omega_p$ sind nur kleine Parallelimpulsüberträge wesentlich, und der Oberflächenanteil des abgeschirmten Dipolpotentials kann durch seine statische $\tilde{q}_{\parallel} = 0$ Fourierkomponente $\phi_{surf}(\tilde{q}_{\parallel} = 0, z; \omega = 0)$ approximiert werden.

Die statische Näherung bildet offensichtlich keine wesentliche Einschränkung der Theorie. Zumindest für CO auf Cu ist auch die Bedingung $\omega \ll \omega_p$ voll erfüllt. Auch die von Eguluz⁷⁰ mit dynamischer RPA ermittelte Lebensdauer liegt im gleichen Bereich wie die anderen in Tab. 11 aufgeführten Werte aus statischen Rechnungen. Dies gilt auch, obwohl dieser Wert auf einer inkonsistenten Behandlung von Austausch und Korrelation beruht, denn entsprechend den Ausführungen von Abschnitt 5.4.4. wird dadurch die Lebensdauer für $r_s = 2.67$ nur geringfügig modifiziert. Im Fall N_2/Al ist zwar $\omega/\omega_p \approx 0.2$, dennoch stellen Dobson und Harris¹⁷ fest, daß eine statische Näherung zumindest halb-quantitative Ergebnisse liefert.

Dagegen sind die bzgl. der $\tilde{q}_{||}$ -Abhängigkeit gemachten Näherungen für die untersuchten Systeme jedoch nicht gerechtfertigt. Die für Abstände von einigen zehn Angström gültige Gl. (5.45) für die Lebensdauer wurde hier auf Abstände von wenigen Angström extrapoliert. Obwohl entsprechend der d^4 -Abhängigkeit eine derartige Variation des Abstandes einen drastischen Einfluß auf die Lebensdauer hat, liefert Gl. (5.45) für beide betrachteten Systeme dennoch eine Lebensdauer im selben Bereich wie die endliche Parallelimpulsüberträge berücksichtigenden Abschätzungen von Liebsch⁸², Eguluz⁷⁰ und Dobson und Harris¹⁷.

Da in der Arbeit von Liebsch⁸² der Response auf statische, $\tilde{q}_{||}$ -abhängige externe Felder untersucht wurde, verschwindet das Volumenpotential, und das Oberflächenpotential ist identisch zur Summe von externem und induzierten Coulombpotential. Für endliche $\tilde{q}_{||}$ findet Liebsch eine kleine Verschiebung der induzierten Dichte $\delta n(\tilde{q}_{||}, z)$ in Richtung Metall, also eine geringere Abschirmung als für $\tilde{q}_{||} = 0$. Dies allein würde also eine Vergrößerung des Matrixelements bewirken. Falls jedoch die Nichtdiagonal-Matrixelemente nicht durch die Diagonalelemente approximiert werden, so führt dies umgekehrt zu einer Verkleinerung des Matrixelements: für $\omega = 0$ und große $q_{||}$ ist $k'_z < k_z$; die Nichtdiagonal-Matrixelemente werden also mit Wellenfunktionen berechnet, welche weniger tief ins Vakuum reichen und damit wird die Überlappung mit dem Oberflächenpotential kleiner. Die exakte Berechnung der Nichtdiagonalelemente und die Berücksichtigung der Fourierkomponenten des Oberflächenpotentials für endliche $\tilde{q}_{||}$ heben sich also in ihrem Einfluß auf die Größe der Matrixelemente teilweise auf.

In der vorliegenden Arbeit wie auch in der Arbeit von Liebsch⁸² wurde der Response auf externe Felder der Form $e^{-q\|z}$ berechnet. Dieser Form liegt die Annahme zugrunde, daß sich die Quelle des externen Potentials vollkommen außerhalb des Metallelektroengases befindet. Für Dipolabstände im Bereich $1 \div 2 \text{ \AA}$ ist diese Annahme jedoch nicht mehr gerechtfertigt. Ein Vergleich der Ergebnisse von Liebsch⁸² und Eguiluz⁷⁰ zeigt aber, daß die Berücksichtigung der exakten Form $e^{-q\||z+d|}$ für das Dipolpotential die Abschätzung für die Lebensdauer nicht drastisch ändert.

Auch mit einem Potential der Form $e^{-q\||z+d|}$ für Moleküle nahe der Oberfläche ist die hier vorgestellte Theorie wie auch die weiteren, im letzten Abschnitt erwähnten Arbeiten nicht für eine Beschreibung chemisorbierter Moleküle geeignet. Im Gegensatz zur Physisorption, für die die van-der-Waals-Wechselwirkung verantwortlich ist, führt die Chemisorption zur Ausbildung einer chemischen Bindung und damit einem Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat. Wie bereits erwähnt wurde, bedingt dies bei dem auf *Cu* chemisorbierten *CO*-Molekül eine Verstärkung des Dipolmoments um einen Faktor $\mu/\mu_0 \approx 2.5$. Die Tatsache einer Chemisorptionsbindung zwischen *CO* und *Cu* kann also zumindest teilweise in der zeitabhängigen Störungsrechnung berücksichtigt werden.

Der mit der Chemisorption verbundene Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat ist mit einer Dämpfung des angeregten Adsorbatzustands verbunden. Für das System *CO/Cu* kommen Persson und Persson^{83,81} damit zu einer theoretischen Abschätzung für die Lebensdauer $\tau = 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ in guter Einstimmung mit dem experimentellen Wert.

5.5. ZUSAMMENFASSUNG

In den letzten Abschnitten wurde zeitabhängige Störungsrechnung benutzt für die Berechnung der Dämpfungsrate bzw. inversen Lebensdauer angeregter Adsorbate auf Metalloberfläche, die durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren zerfallen. Dabei gestattete die Aufspaltung des abgeschirmten Dipolpotentials eine Approximation für den kurzreichweitigen Oberflächenanteil durch seinen statischen Grenzwert für verschwindenden Parallelimpulsübertrag. Die Berücksichtigung des Interferenzterms zwischen den beiden Anteilen und des induzierten Austausch- und Korrelationspotentials, die in bisherigen Rechnungen vernachlässigt wur-

den, führte zu keiner drastischen Änderung der Lebensdauer, obwohl sie für eine konsistente Beschreibung des Mechanismus unerlässlich sind. Die Extrapolation der d^4 -Abhängigkeit der Lebensdauer auf kleine Abstände liefert für physisorbiertes N_2 auf Al eine gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Lebensdauer, während sie für chemisorbiertes CO auf Cu nur ca. 10% der Dämpfungsrate erklärt. Da statische Responserechnungen für $\tilde{q}_{||} = 0$ wesentlich einfacher auszuführen sind als für den allgemeinen Fall $\tilde{q}_{||}$, $\omega \neq 0$, stellt das hier vorgestellte Modell ein effizientes Berechnungsschema dar, das quantitative Aussagen über die Dämpfung angeregter physisorbierter Moleküle durch Elektron-Loch-Paar-Anregung zulässt.

6. SCHLUSSBEMERKUNGEN

In der vorliegenden Arbeit wurde der lineare und nichtlineare Response der Elektronen einer Jellium-Metalloberfläche auf statische elektrische Felder senkrecht zur Oberfläche im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie untersucht. Dazu wurde das Verfahren von Lang und Kohn^{8,10} mit einem modifizierten Iterationsverfahren benutzt und die Änderung der Elektronendichte nach der induzierten Oberflächenladung bzw. der Stärke des externen Feldes entwickelt. Eine andere Möglichkeit, den linearen Beitrag des Response zu bestimmen, bietet die zeitunabhängige Störungstheorie erster Ordnung, wobei jedoch eine konsistente Behandlung von Austausch und Korrelation wesentlich ist. Die Ergebnisse beider Verfahren wurden diskutiert und mit einfachen analytischen Modellen verglichen. Die induzierten Dichten und Potentiale wurden schließlich benutzt, um den Beitrag der Elektron-Loch-Paar-Anregung zur strahlungslosen Dämpfung von Adsorbatanregungen zu berechnen. Hierbei zeigt sich, daß das quantitative Ergebnis empfindlich von einer korrekten und konsistenten Beschreibung des Oberflächen-Response abhängt.

Zum Abschluß soll noch kurz auf mögliche Erweiterungen der Arbeit eingegangen werden:

- Berechnung der nichtlinearen Responsefunktion $\delta n^{(2)}(z)$ mit zeitunabhängiger Störungstheorie zweiter Ordnung analog wie für $\delta n^{(1)}(z)$ in Kapitel 4. Da die Green's-Funktion der Schrödingergleichung identisch ist zum linearen Fall, ist das entscheidende Problem hier die Lösung der Selbstkonsistenzgleichungen zweiter Ordnung analog zu den Gln. (4.4', 4.5').
- Verallgemeinerung der zeitunabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung zur Bestimmung der linearen Responsefunktion $\delta n^{(1)}(z)$ für endliche $\vec{q}_{\parallel}$, ω . Dabei wäre vor allem die Verallgemeinerung des hier (Kap. 4) benutzten direkten Iterationsverfahrens im Vergleich zu den Verfahren von Liebsch¹⁸, Eguluz^{70,13,14} und Dobson, Rose und Harris^{15,16,17} von Interesse.
- Berechnung der nichtlinearen Responsefunktion $\delta n^{(2)}(z)$ und Polarisierbarkeit $\tilde{P}_2$ für endliche $\vec{q}_{\parallel}$, ω und Untersuchung des nichtlinearen Response auf transversale Felder für Anwendungen auf die Erzeugung der zweiten Harmonischen an Metalloberflächen.

- Nichtlokale Beschreibung der XC-Energie: Von Interesse ist die Berechnung der induzierten Dichte mit einer nichtlokalen Beschreibung von Austausch und Korrelation. Da jedoch die Frage nach dem "richtigen" Ansatz für das XC-Loch noch nicht geklärt ist, wäre dies vor allem interessant für eine Abschätzung, wie weit Parameter wie der Schwerpunkt $d_{\perp}$ der induzierten Dichte von Verbesserungen der LDA modifiziert werden.
- Berechnung der Dämpfungsrate angeregter Molekülzustände durch Elektron-Loch-Paar-Anregung ohne $\vec{q}_{\parallel} = 0$ -Näherung: Zunächst wäre hier an die Berechnung der Matrixelemente und (partiellen) Übergangsrate unter Vermeidung einiger hier gemachten Näherungen zu denken. Im Allgemeinen wird dann aber die einfache d^4 -Skalierung der Abstandsabhängigkeit der Lebensdauer nicht mehr erfüllt sein.

Anhang A. Integralsinus und -cosinus

Definition^{77,84} ($\gamma = 0.57721$, Euler-Konstante):

$$\begin{aligned}\text{si}(x) &\equiv - \int_x^\infty \frac{\sin t}{t} dt = -\frac{\pi}{2} + \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt, \\ \text{ci}(x) &\equiv - \int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt = \gamma + \ln x + \int_0^x \frac{\cos t - 1}{t} dt\end{aligned}$$

Reihenentwicklung für kleine x :

$$\begin{aligned}\text{si}(x) &\approx -\frac{\pi}{2} + x - \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \dots, \\ \text{ci}(x) &\approx \gamma + \ln x - \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^4}{4 \cdot 4!} + \dots.\end{aligned}$$

Asymptotische Entwicklung für große x :

$$\begin{aligned}\text{si}(x) &\approx -\frac{\cos x}{x} - \frac{\sin x}{x^2} + 2\frac{\cos x}{x^3} + \dots \\ \text{ci}(x) &\approx +\frac{\sin x}{x} - \frac{\cos x}{x^2} - 2\frac{\sin x}{x^3} + \dots\end{aligned}$$

Für die im Zusammenhang mit Friedeloszillationen auftretenden Integrale erhält man daher die folgenden asymptotischen Formen

$$\begin{aligned}\int_x^\infty \frac{\sin(t-\gamma)}{t^2} dt &= \frac{\sin(x-\gamma)}{x} - \text{ci}(x) \cos(\gamma) - \text{si}(x) \sin(\gamma) \\ &\approx \frac{\cos(x-\gamma)}{x^2} + 2\frac{\sin(x-\gamma)}{x^3},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_x^\infty \frac{\cos(t-\gamma)}{t^2} dt &= \frac{\cos(x-\gamma)}{x} + \text{si}(x) \cos(\gamma) - \text{ci}(x) \sin(\gamma) \\ &\approx -\frac{\sin(x-\gamma)}{x^2} + 2\frac{\cos(x-\gamma)}{x^3}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_x^\infty \frac{\sin(t-\gamma)}{t} dt &= -\text{si}(x) \cos(\gamma) + \text{ci}(x) \sin(\gamma) \\ &\approx \frac{\cos(x-\gamma)}{x} + \frac{\sin(x-\gamma)}{x^2},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_x^\infty \frac{\cos(t-\gamma)}{t} dt &= +\text{ci}(x) \cos(\gamma) - \text{si}(x) \sin(\gamma) \\ &\approx -\frac{\sin(x-\gamma)}{x} + \frac{\cos(x-\gamma)}{x^2}.\end{aligned}$$

Anhang B. Numerische Berechnung einiger Integrale bei Berücksichtigung der Friedelozillationen

Bei Integrationen über den gesamten z -Bereich, bei denen der Integrand Dichten und/oder Potentiale enthält, ergibt sich nach Abschnitt 2.8.3 das Schema $\int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz = \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} f(z) dz + \int_{z_{\max}}^{+\infty} f(z) dz$, wobei der Beitrag des Intervalls $[z_{\max}, +\infty)$ unter Benutzung des bekannten asymptotischen Verhaltens des Integranden analytisch berechnet wird. Wir geben hier zunächst eine Zusammenstellung der wichtigsten Integrale:

Ladung (2.33, 2.50')

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (n(z) - n_+(z)) dz = \int_{-\infty}^{z_{\max}} (n(z) - n_+(z)) dz - \frac{3\bar{n}}{2k_F} \frac{\sin 2(k_F z_{\max} - \gamma_F)}{(2k_F z_{\max})^2},$$

Potentialdifferenz (2.36)

$$\Delta\phi = 4\pi \int_{-\infty}^{z_{\max}} z (n(z) - n_+(z)) dz - \frac{k_F}{\pi} \frac{\sin 2(k_F z_{\max} - \gamma_F)}{2k_F z_{\max}},$$

Induzierte Oberflächenladung im linearen Response (4.18)

$$\sigma = \int_{-\infty}^{z_{\max}} \delta n(z) dz + \frac{3\bar{n}\gamma'_F(0)}{2k_F} \frac{\cos 2(k_F z_{\max} - \gamma_F)}{(2k_F z_{\max})^2},$$

Schwerpunkt der induzierten Dichte im linearen Response (4.19)

$$d_{\perp} = \int_{-\infty}^{z_{\max}} z \delta n(z) dz + \frac{6\bar{n}\gamma'_F(0)}{4k_F^2} \frac{\cos 2(k_F z_{\max} - \gamma_F)}{2k_F z_{\max}}.$$

Dabei ist gegebenenfalls für die Berechnung von Ladung und Schwerpunkt induzierter Dichten bei beliebigen externen Feldern Phase und Amplitude der induzierten Dichte gemäß Gl. (3.1) und Gl. (3.9) zu ersetzen.

Bei der Berechnung der Oberflächenenergie ist der Integrand des elektrostatischen Hartree-Anteils ein Produkt von Potential und Dichte. Vernachlässigt man den Korrekturterm proportional z^{-4} , so erhält man mit (2.66) und (2.67)

$$E_s^H = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{z_{\max}} \phi(z) (n(z) - \bar{n}\theta(z)) dz + \frac{1}{2} \phi(\infty) \int_{z_{\max}}^{+\infty} (n(z) - \bar{n}) dz + 0\left(\frac{1}{z^3}\right).$$

Für den Beitrag der kinetischen, Austausch- und Korrelationsenergie zur Oberflächenenergie entwickelt man die Energiedichte um die mittlere Elektronendichte

im Metall, $\epsilon(n) \approx \epsilon(\bar{n}) + (n - \bar{n})d\epsilon/d\bar{n}$ und erhält dann bei Vernachlässigung höherer Korrekturterme

$$E_s^{TXC} = \int_{-\infty}^{z_{max}} (n(z)\epsilon(n(z)) - \bar{n}\epsilon(\bar{n})\theta(z)) dz \\ + \left(\epsilon(\bar{n}) + \bar{n} \frac{d\epsilon}{d\bar{n}} \right) \int_{z_{max}}^{+\infty} (n(z) - \bar{n}) dz + O\left(\frac{1}{z^3}\right).$$

Anhang C. Beiträge zur Oberflächenenergie der Smith-Dichte

Dieser Anhang enthält eine Zusammenstellung einiger bei der Berechnung der Oberflächenenergie für die Smith-Dichte auftretenden Integrale. Wir beginnen mit dem kinetischen Beitrag. Hier kann der Beitrag des $(0, +\infty)$ -Intervalls durch die Substitution $t = (1 - \frac{1}{2}e^{-x})^{1/3}$ auf das Integral einer rationalen Funktion zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} I_{t_0} &= \int_0^{+\infty} \left[\left(1 - \frac{1}{2}e^{-x} \right)^{5/3} - 1 \right] dx \\ &= +3 \int_{(\frac{1}{2})^{1/3}}^1 \frac{(t^5 - 1)t^2}{1 - t^3} dt \\ &= -3 \left[\frac{t^5}{5} + \frac{t^2}{2} - \frac{1}{2} \ln(t^2 + t + 1) + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan \frac{2t + 1}{\sqrt{3}} \right]_{(\frac{1}{2})^{1/3}}^1. \end{aligned}$$

Die gleiche Substitution ermöglicht auch die Berechnung des $(0, +\infty)$ -Integrals für den Beitrag der Austauschenergie

$$\begin{aligned} I_x &= \int_0^{+\infty} \left[\left(1 - \frac{1}{2}e^{-x} \right)^{4/3} - 1 \right] dx \\ &= +3 \int_{(\frac{1}{2})^{1/3}}^1 \frac{(t^4 - 1)t^2}{1 - t^3} dt \\ &= -3 \left[\frac{t^4}{4} + t - \frac{1}{2} \ln(t^2 + t + 1) - \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan \frac{2t + 1}{\sqrt{3}} \right]_{(\frac{1}{2})^{1/3}}^1. \end{aligned}$$

Für den Beitrag der Korrelationsenergie führt die Substitution $x = \beta_0 z$ zunächst auf

$$\begin{aligned} E_{s,c} &= -\frac{0.44\bar{n}}{\beta} \left\{ \int_{-\infty}^0 \frac{\frac{1}{2}e^{+x}}{7.8 + (\frac{3}{4\pi\bar{n}})^{1/3}(\frac{1}{2}e^x)^{-1/3}} dx \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{+\infty} \left(\frac{1 - \frac{1}{2}e^{-x}}{7.8 + (\frac{3}{4\pi\bar{n}})^{1/3}(1 - \frac{1}{2}e^{-x})^{-1/3}} - \frac{1}{7.8 + (\frac{3}{4\pi\bar{n}})^{1/3}} \right) dx \right\} \end{aligned}$$

Mit der Substitution $u = (\frac{1}{2}e^x)^{1/3}$ erhält man für den $(-\infty, 0)$ Anteil des Integrals

$$\begin{aligned} I_{c,v} &= \int_{-\infty}^0 dx \frac{\frac{1}{2}e^x}{1 + q(\frac{1}{2}e^x)^{-1/3}} \\ &= 3 \left[\frac{1}{3}(u + q)^3 - \frac{3}{2}q(u + q)^2 + 3q^2(u + q) - q^3 \ln |u + q| \right]_0^{\frac{1}{2}^{1/3}} \end{aligned}$$

Hierbei ist $q = r_s/7.8 \approx 0.0795/\bar{n}^{1/3}$. Der $(0, +\infty)$ -Anteil des Integrals kann durch die Substitution $u = (1 - \frac{1}{2}e^{-x})^{1/3}$ und anschließende Partialbruchzerlegung berechnet werden

$$\begin{aligned} I_{c,b} &= \int_0^{+\infty} dx \left(\frac{1 - \frac{1}{2}e^{-x}}{1 + q(1 - \frac{1}{2}e^{-x})^{1/3}} - \frac{1}{1+q} \right) \\ &= \int_{\frac{1}{2}}^1 du \left(-3u^2 + 3qu - 3q^2 - \frac{3q}{1+q} \frac{(1-q^2-q^3)u^2 - (1+q)q^2(u+1)}{(u^2+u+1)(u+q)} \right) \\ &= -\left[u^3 - \frac{3}{2}qu^2 + 3q^2u \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{q^3+1} \left(-3q^6 \ln|u+q| + \frac{3}{2}q(1-q) \ln|u^2+u+1| - \sqrt{3}q(q+1) \arctan \frac{2u+1}{\sqrt{3}} \right) \right] \end{aligned}$$

Insgesamt erhält man also mit $h = (\frac{1}{2})^{1/3}$

$$\begin{aligned} E_{s,c} &= -\frac{0.44}{7.8} \frac{\bar{n}}{\beta_0} \left\{ \left(\frac{3}{2} - 3h^2 \right) q + (6h-3)q^2 - 3q^3 \ln \left| \frac{h+q}{q} \right| \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{1+q^3} \left[3q^6 \ln \frac{1+q}{h+q} + \frac{3}{2}(q-q^2) \ln \frac{h^2+h+1}{3} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (q+q^2) \left(\frac{\pi}{3} - \sqrt{3} \arctan \frac{2^{2/3}+1}{\sqrt{3}} \right) \right] \right\} \\ &= -\frac{0.056}{\beta_0} \bar{n} \left(1.762q^2 - 0.3899q + \frac{0.4348q^2 - 0.2052q}{1+q^3} \right. \\ &\quad \left. - 3q^3 \ln \frac{q + (\frac{1}{2})^{1/3}}{q} - \frac{3q^6}{1+q^3} \ln \frac{q + (\frac{1}{2})^{1/3}}{q+1} \right). \end{aligned}$$

LITERATURVERZEICHNIS

1. National Research Council: *Physics through the 1990s - Condensed Matter Physics* (National Academy Press, 1986)
2. S. Lundqvist, N.H. March (eds.):
Theory of the Inhomogeneous Electron Gas (Plenum, 1983)
3. J.D. Jackson: *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1975)
4. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid State Physics*
(Holt, Rinehart and Winston, 1976)
5. P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. 136, 864 (1964)
6. W. Kohn, L.J. Sham: Phys. Rev. 140A, 1133 (1965)
7. O. Madelung: *Introduction to Solid State Theory* (Springer, 1981)
8. N.D. Lang, W. Kohn: Phys. Rev. B1, 4555 (1970)
9. N.D. Lang, W. Kohn: Phys. Rev. B3, 1215 (1971)
10. N.D. Lang, W. Kohn: Phys. Rev. B7, 3541 (1973)
11. P.J. Feibelman: Prog. Surf. Sci. 12, 287 (1982)
12. A.G. Eguiluz: Phys. Rev. L51, 1907 (1983)
13. A.G. Eguiluz, D.A. Campbell, A.A. Maradudin, R.F. Wallis:
Phys. Rev. B30, 5449 (1984)
14. A.G. Eguiluz: Phys. Rev. B31, 3303 (1985)
15. J.F. Dobson, J.H. Rose: J. Phys. C15, 7429 (1982)
16. J.F. Dobson, G.H. Harris: Phys. Rev. B27, 6542 (1983)
17. J.F. Dobson, G.H. Harris: J. Phys. C19, 3971 (1986)
18. A. Liebsch: J. Phys. C19, 5025 (1986)

19. N.D. Lang: Solid State Physics 28, 225 (1973)
20. J.R. Smith: Phys. Rev. L25, 1023 (1970)
21. P.G. Dzhevakhidze, A.A. Kornyshev, G.I. Tsitsushvili:
Solid State Comm. 52, 401 (1984)
22. W. Schmickler, D. Henderson: Phys. Rev. B30, 3081 (1984)
23. J.R. Smith: Phys. Rev. 181, 522 (1969)
24. P. Gies, R.R. Gerhardt: Phys. Rev. B31, 6843 (1985),
P. Gies, R.R. Gerhardt: Phys. Rev. B33, 982 (1986)
25. B.N.J. Persson, N.D. Lang: Phys. Rev. B26, 5409 (1982)
26. B.N.J. Persson, S. Andersson: Phys. Rev. B29, 4382 (1984)
27. B.N.J. Persson, E. Zaremba: Phys. Rev. B31, 1863 (1985)
28. J.M. Ziman: *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge, 1972)
29. A. Messiah: *Quantum Mechanics* (North Holland, 1961)
30. D. Pines: *Elementary Excitations in Solids* (Benjamin, 1963)
31. E.P. Wigner: Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
32. F. Garcia-Moliner and F. Flores:
Introduction to the Theory of Solid Surfaces (Cambridge, 1979)
33. L. Hedin, B.I. Lundqvist: J. Phys. C7, 37 (1974)
34. O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist: Phys. Rev. B13, 4274 (1976)
35. J.M. Ziman: *Elements of Advanced Quantum Theory* (Cambridge, 1969)
36. C.Q. Ma, V. Sahni: Phys. Rev. B16, 4249 (1977)
37. C.Q. Ma, V. Sahni: Phys. Rev. B19, 1290 (1979)
38. D.A. Kirshnitz: Sov. Phys. JETP 5, 64 (1957)

39. C.H. Hodges: Can. J. Phys. 51, 1428 (1973)
40. N.D. Lang: in Ref. 2
41. P. Dennery, A. Krzywicki:
 Mathematics for Physicists (Harper and Row, 1967)
42. A.S. Sugiyama: J. Phys. Soc. Japan 15, 956 (1960)
43. D.C. Langreth: Phys. Rev. B5, 2842 (1972)
44. A.K. Theophilou, A. Modinos: Phys. Rev. B6, 801 (1972)
45. H.F. Budd, J.Vannimenus: Solid State Comm. 15, 1793 (1974)
46. H.F. Budd, J.Vannimenus: Phys. Rev. B12, 509 (1975)
47. R.S. Sorbello: Solid State Comm. 48, 989 (1983)
48. M. Manninen, R. Nieminen, P. Hautojärvi, J. Arponen
 Phys. Rev. B12, 4012 (1975)
49. R. Monnier, J.P. Perdew: Phys. Rev. B17, 2595 (1978)
50. N. Bloembergen: *Nonlinear Optics* (Benjamin, 1965)
51. D.R. Hartree: *Numerical Analysis* (Oxford, 1964)
52. J. Raynal: in *Computing as a Language of Physics*
 (International Center of Theoretical Physics, Trieste 1971)
53. J.H. Rose, H.B. Shore, D.J. Geldart, M. Rasolt:
 Solid State Comm. 19, 619 (1976)
54. J. Ferrante, J.R. Smith: Solid State Comm. 23, 527 (1977)
55. P. Ziesche, G. Lehmann (Hrsg.):
 Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle (Springer, 1983)
56. W. Kohn, P. Vashishta: in Ref. 2
57. O. Gunnarson, M. Jonson, B.I. Lundqvist: Phys. Rev. B20, 3136 (1979)

58. A.R. Williams, U. von Barth: in Ref. 2
59. S. Ossicini, C.M. Bertoni, P. Gies: *Europhys. Lett.* **1**, 661 (1986)
60. I. Yamashita, S. Ichimaru: *Phys. Rev.* **B29**, 673 (1984)
61. F.K. Schulte: *Surf. Sci.* **55**, 427 (1976)
62. E.E. Mola, J.L. Vicente: *J. Chem. Phys.* **84**, 2876 (1986)
63. A. Liebsch: *Europhys. Lett.* **1**, 361 (1986)
64. P. Apell: *Phys. Scr.* **24**, 795 (1981)
65. P. Apell, Å. Ljungbert, S. Lundqvist: *Phys. Scr.* **30**, 367 (1984)
66. W.L. Schaich, K. Kempa: *Phys. Scr.* **35**, 204 (1987)
67. G. Paasch, M. Hietschold: *Phys. Stat. Sol. (b)* **67**, 743 (1975)
68. M.J. Stott, E. Zaremba: *Phys. Rev.* **B21**, 12 (1980)
69. A. Zangwill, P. Soven: *Phys. Rev.* **B21**, 1561 (1980)
70. A.G. Eguiluz: *Phys. Rev.* **B30**, 4366 (1984)
71. A. Liebsch: *Phys. Rev.* **B32**, 6255 (1985)
72. G.W. Ford, W.H. Weber: *Rep. Phys.* **113**, 195 (1984)
73. R.R. Chance, A. Prock, R. Silbey: *Adv. Chem. Phys.* **37**, 1 (1978)
74. B.N.J. Persson: *J. Phys.* **C11**, 4251 (1978)
75. M. Persson, B.N.J. Persson: *Solid State Comm.* **36**, 175 (1980)
76. M. Persson, B.N.J. Persson: *Surf. Sci.* **97**, 609, (1980)
77. M. Abramowitz, I.A. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*
(National Bureau of Standards, AMS55, 1964)
78. R. Ryberg: *Surf. Sci.* **114**, 627 (1982)

- 79. R. Ryberg: in *Vibrations at Surfaces*, R. Caudano, J.-M. Gilles, A.A. Lucas (eds.), (Plenum, 1982)
- 80. P. Avouris, D. Schmeisser, J.E. Demuth: *J. Chem. Phys.* 88, 837 (1984)
- 81. P. Avouris, B.N.J. Persson: *J. Chem. Phys.* 88, 837 (1984)
- 82. A. Liebsch: *Phys. Rev.* L54, 67 (1985)
- 83. M. Persson, B.N.J. Persson: in *Vibrations at Surfaces*, R. Caudano, J.-M. Gilles, A.A. Lucas (eds.), (Plenum, 1982)
- 84. I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik: *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, 1980)

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. K.L. Kompa für die Anregung und Förderung dieser Arbeit und die Möglichkeit, sie in der Abteilung Laserchemie des Max-Planck-Instituts für Quantenoptik anzufertigen.
- Herrn Dr. F. Rebentrost für sein fortwährendes Interesse, die Zusammenarbeit, zahlreiche Diskussionen und Ratschläge, die für die ganze Arbeit sehr hilfreich waren.
- Herrn Dr. A. Liebsch (KFA Jülich) für wertvolle Gespräche über den linearen Response an Metalloberflächen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie.
- Herrn Dr. B. Rager für anregende Diskussionen über den Zerfall angeregter Zustände nahe der Oberfläche und Herrn Dr. W. Zittel für viele Diskussionen zur Festkörpertheorie und Dichte-Funktional-Theorie. Auch den weiteren Mitgliedern der Abteilung sei an dieser Stelle gedankt.
- Frau Pfister für die Anfertigung der Zeichnungen.
- zu guter Letzt möchte ich auch meiner Frau für die Unterstützung und Geduld während der letzten Jahre danken und auch unserem Sohn Jakob für meist ruhige Nächte.

LEBENS LAUF

Name:	Franz Georg Schreier
Geburtsdatum:	12. Juni 1955
Geburtsort:	München
Eltern:	Franz Georg Schreier Hedwig Schreier, geb. Portenlänger
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet, 1 Kind
Schule:	September 1961 - Juli 1966 Volksschule an der Grandlstraße, München-Obermenzing September 1966 - Juni 1975 Max-Planck-Gymnasium, München-Pasing
Studium:	WS 1975 - SS 1982 Physik Diplom (bis WS78: Geophysik Diplom) Ludwig-Maximilians-Universität München Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik - Werner-Heisenberg-Institut, München Diplom-Prüfung: 28. Mai 1982
Zivildienst:	Juni 1982 - September 1983 Nuklearmedizinische Abteilung der Radiologischen Klinik, Universitätsklinikum München-Großhadern
seit November 1983:	Promotion am Max-Planck-Institut für Quantenoptik (Abteilung Laserchemie), Garching bei München

